

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
SCIENCES PHYSIQUES

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des disiliciures de fer.

DEUXIÈME THÈSE

**Cristallochimie des siliciures, germaniures et stannures des métaux
du groupe VIII.**

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur-ès-Sciences Physiques

par

Roland WANDJI

Licencié ès-Sciences Physiques

Assistant à la Faculté des Sciences

soutenues le 17 Juillet 1970, devant la Commission d'Examen

JURY :

Président : Monsieur le Doyen Jacques AUBRY

Examineurs : MM. René FAIVRE

Jean PROTAS

Bernard ROQUES

Invité : J.-M. GENIN

1970

N° d'enregistrement au C.N.R.S. : A. O. 4678

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
SCIENCES PHYSIQUES

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des disiliciures de fer.

DEUXIÈME THÈSE

**Cristallochimie des siliciures, germaniures et stannures des métaux
du groupe VIII.**

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur-ès-Sciences Physiques
par

Roland WANDJI

Licencié ès-Sciences Physiques

Assistant à la Faculté des Sciences

soutenues le 17 Juillet 1970, devant la Commission d'Examen

JURY :

Président : Monsieur le Doyen Jacques AUBRY

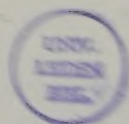
Examineurs : MM. René FAIVRE

Jean PROTAS

Bernard ROQUES

Invité : J.-M. GENIN

1970



ANNEE SCOLAIRE 1969 - 1970

Doyen : M. AUBRYAssesseur : M. GAYDoyens honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULT

Professeurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE
EICHBORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MAL-
LEMAN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT
CHAPELLE - GUERIN - WAHL

Maître de Conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET - M^{le} MATHIEUPROFESSEURS

MM. ROUBAULT	<i>Géologie</i>	GAYET	<i>Physiologie</i>
VEILLET	<i>Biologie animale</i>	HADNI	<i>Physique</i>
BARRIOL	<i>Chimie Théorique</i>	* BASTICK	<i>Chimie</i>
BIZETTE	<i>Physique</i>	DUCHAUFOUR	<i>Pédologie</i>
GUILLIEN	<i>Electronique</i>	GARNIER	<i>Agronomie</i>
LEGRAS	<i>Mécanique Rationnelle</i>	NEEL	<i>Chimie Organique Indust.</i>
BOLFA	<i>Minéralogie</i>	BERNARD	<i>Géologie Appliquée</i>
NICLAUSE	<i>Chimie</i>	* CHAMPIER	<i>Physique</i>
FAIVRE	<i>Physique Appliquée</i>	* GAY	<i>Chimie Biologique</i>
AUBRY	<i>Chimie Minérale</i>	STEPHAN	<i>Zoologie</i>
COPPENS	<i>Radiogéologie</i>	* CONDE	<i>Zoologie</i>
DUVAL	<i>Chimie</i>	* WERNER	<i>Botanique</i>
FRUHLING	<i>Physique</i>	EYMARD	<i>Calcul Différentiel & Intégral</i>
HILLY	<i>Géologie</i>	LEVISALLES	<i>Chimie Organique</i>
LE GOFF	<i>Génie Chimique</i>	FELDEN	<i>Physique</i>
SUHNER	<i>Physique Expérimentale</i>	* GOSSE	<i>Mécanique Physique</i>
CHAPON	<i>Chimie Biologique</i>	DAVOINE	<i>Physique (ENSMIM)</i>
HEROLD	<i>Chimie Minérale Indust.</i>	HORN	<i>Physique (1er Cycle)</i>
SCHWARTZ B.	<i>Exploitation Minière</i>	* ROCCI	<i>Géologie</i>
MALAPRADE	<i>Chimie</i>	DELPUECH	<i>Chimie Physique</i>
* MANGENOT	<i>Botanique</i>		

N *Chimie Biologique*
N *Mécanique Appliquée*
N *Analyse Supérieure*
N *Méthodes Mathématiques de la Physique*
N *Mécanique Rationnelle*

(*) *Professeur titulaire à titre personnel*

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mme BASTICK	<i>Chimie P.C. Epinal</i>	BALESDENT	<i>Thermodynamique, Chimie Appliquée (ENSIC)</i>
MM. GUDEFIN	<i>Physique</i>	BLAZY	<i>Minéralogie Appliquée (ENSG)</i>
VUILLAUME	<i>Psychophysiologie</i>	JANOT	<i>Physique P.C. Epinal</i>
FRENTZ	<i>Biologie Animale</i>	CACHAN	<i>Entomologie Appliquée (ENSA)</i>
MARI	<i>Chimie (ISIN)</i>	JACQUIN	<i>Pédologie et Chimie agricoles</i>
AUROUZE	<i>Géologie</i>	MAINARD	<i>Physique M.P.</i>
DEVIOT	<i>Physique du Solide</i>	MARTIN	<i>Chimie P.C.</i>
FLECHON	<i>Physique P.C.</i>	PAULMIER	<i>Mécanique Expérimentale</i>
Mlle HUET	<i>Mathématiques C.B.G</i>	PROTAS	<i>Minéralogie</i>
VIGNES	<i>Métallurgie</i>		
JURAIN	<i>Géologie C.B.G</i>		

MAITRE DE CONFERENCES

MM. JOZEFOWICZ	<i>Physico-Chimie</i>	ROQUES	<i>Chimie Minérale</i>
RIVAIL	<i>Chimie Appliquée (U CES)</i>	FERRIER	<i>Mathématiques</i>
VILLERMAUX	<i>Génie Chimique</i>	GILORMINI	<i>Mécanique (ISIN)</i>
METCHE	<i>Biochimie appl. (Brasserie)</i>	DEXHEIMER	<i>Botanique</i>
PAIR	<i>Mathématiques Appliquées</i>	CASTRO	<i>Chimie Organique</i>
BAUMANN	<i>Physique 1er Cycle</i>	N.	<i>Mécanique des fluides (ISIN)</i>
DURAND	<i>Physique</i>	N.	<i>Mathématiques</i>
GRANGE	<i>Physique (ISIN)</i>	N.	<i>Mathématiques P.C.</i>
DEPAIX	<i>Probabilités et statist.</i>	N.	<i>Mathématiques C.B.G.</i>
BAVEREZ	<i>Chimie (ENSIC)</i>	N.	<i>Physiologie Animale</i>
CHAMBON	<i>Exploit. Minière (Mines)</i>	N.	<i>Mathématiques M.P.</i>
HUSSON	<i>Physique (ENSEM)</i>	N.	<i>Chimie Organique</i>
WEISSLINGER	<i>Physique</i>	N.	<i>Chimie (ENSIC)</i>
GERL	<i>Physique (ENSEM)</i>	N.	<i>Mathématiques</i>

CHARGES D'ENSEIGNEMENTS

MM. AMARIGLIO - COEURE - DAVRAINVILLE - GIRARDEAU - HILY - MAURIN - NOVERRAZ - OVAERT - ROYER - WEBER -

A NOTRE MAITRE

Monsieur le Professeur Jacques AUBRY
Doyen de la Faculté des Sciences

Hommage respectueux.

A NOTRE DIRECTEUR DE RECHERCHE

Monsieur le Professeur Bernard ROQUES

Témoignage de notre intarissable gratitude.

A MES PARENTS

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

A MA FEMME

A MES ENFANTS

Témoignage d'affection.

AVANT - PROPOS

Le sujet du présent travail nous a été proposé par Monsieur le Professeur Bernard ROQUES du Laboratoire de Chimie Minérale que dirige Monsieur le Professeur Jacques AUBRY.

Son développement a nécessité l'utilisation des techniques pour lesquelles notre laboratoire n'était pas équipé. Aussi la réalisation de cette étude est le fruit d'une collaboration étroite entre différents laboratoires, ce qui mérite d'être souligné.

Il nous est, tout d'abord, particulièrement agréable d'exprimer à notre Maître, Monsieur le Professeur Jacques AUBRY, Doyen de la Faculté des Sciences, toute notre gratitude pour ses encouragements et la sympathie dont il a toujours su nous entourer.

A Monsieur le Professeur Bernard ROQUES, notre Directeur de recherche, nous voudrions témoigner publiquement notre amitié et le remercier sincèrement pour la culture qu'il nous a permis d'acquérir. Qu'il trouve ici l'expression de notre respectueux attachement et de notre reconnaissance pour les méthodes de travail efficaces qu'il nous a enseignées.

Les études structurales ont été conduites au Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de la Faculté des Sciences de Nancy, sous la direction de Monsieur le Professeur Jean PROTAS. Nous sommes heureux de pouvoir lui dire toute notre reconnaissance pour son amabilité et pour la possibilité qu'il nous a donnée d'aborder le problème complexe de la détermination des structures. Sa participation à notre Jury d'examen prolonge les discussions enrichissantes que nous avons eues au cours de ce travail.

La collaboration de Monsieur Yves DUSAUSOY a été pour nous un précieux concours et nous pensons avoir envers lui une bien grande dette.

Les mesures de spectres Mössbauer ont été effectuées au Laboratoire de Physique de l'Etat Métallique de Monsieur le Professeur René FAIVRE, sous la direction de Monsieur Jean-Marie GENIN.

Nous remercions Monsieur le Professeur René FAIVRE de l'honneur qu'il nous fait en acceptant d'examiner notre travail.

Nous prions Messieurs Jean-Marie GENIN et C. LECORRE de bien vouloir croire que nous savons apprécier le grand sacrifice de temps qu'il ont consenti pour nous aider dans l'utilisation des techniques de la spectrométrie Mössbauer.

Enfin, c'est un agréable devoir pour nous de remercier tous nos camarades de laboratoire avec lesquels nous avons eu les contacts les plus amicaux et tous ceux qui nous ont aidé dans la réalisation matérielle de ce mémoire.

INTRODUCTION

On sait depuis longtemps déjà que le disiliciure de fer existe sous deux formes différentes, α et β .

Au cours de ces dernières années, cette transformation de phases a suscité plusieurs travaux car elle s'accompagne d'un changement intéressant de propriétés électriques ; la phase β , stable à basse température, est en effet semiconductrice et son pouvoir thermoélectrique élevé pourrait lui valoir des applications, alors que la phase α de haute température a un caractère métallique.

De telles transitions semiconducteur-conducteur métallique, associées à une transformation structurale, se produisent également dans certains oxydes et elles posent un problème fondamental important.

Toutefois, les études entreprises dans ce sens sur les disiliciures de fer pouvaient difficilement aboutir car il manquait une donnée essentielle : la connaissance de la structure cristalline de la variété β . En effet, comme cette phase n'avait jamais été obtenue sous forme de monocristaux, les seules indications sur sa structure avaient été déduites de clichés de poudre et elles étaient très incertaines.

Comme cette question entrait également dans le cadre de la chimie structurale des disiliciures des métaux de transition, elle méritait d'être résolue.

La principale difficulté était la monocristallisation du disiliciure mais, à la suite d'une étude sur les siliciures de différents métaux de la première série de transition, il nous a semblé que la méthode de transport chimique par réaction avec l'iode pourrait être efficace.

Ainsi, la première partie de notre travail a été consacrée à la mise au point de ce procédé. Le transport de la phase β a été réalisé et, bien que les produits obtenus soient constitués en grande partie de cristaux maclés, des monocristaux ont pu être isolés.

Nous avons alors déterminé la structure et montré que la présence fréquente d'une macle n'était pas imputable au procédé de cristallogénèse mais plutôt aux caractéristiques de cette structure.

Afin de confirmer les résultats de l'étude cristallographique et d'obtenir des indications sur la nature des liaisons, nous avons fait appel à la spectrométrie Mössbauer ; comme il était intéressant de préciser l'influence de la concentration en silicium, nous avons procédé à une analyse comparative des différentes phases du système fer-silicium.

Enfin, dans une troisième partie, nous avons examiné l'évolution de la structure et de certaines propriétés physiques des disiliciures des métaux de transition, en particulier ceux du fer, du cobalt et du nickel.

Avant de rendre compte de ce travail, nous mentionnerons les principales données bibliographiques sur les composés étudiés.

CHAPITRE I

DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LE SYSTEME FER-SILICIUM.

I.1 - DIAGRAMME D'EQUILIBRE

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude du système binaire fer-silicium. Les résultats antérieurs à 1965 ont fait l'objet de plusieurs mises au point (1-3) et les plus récents ont été analysés par W. Köster et T. Gödecke (4) à qui l'on doit le tracé du diagramme d'équilibre reproduit sur la figure 1.

FIGURE 1

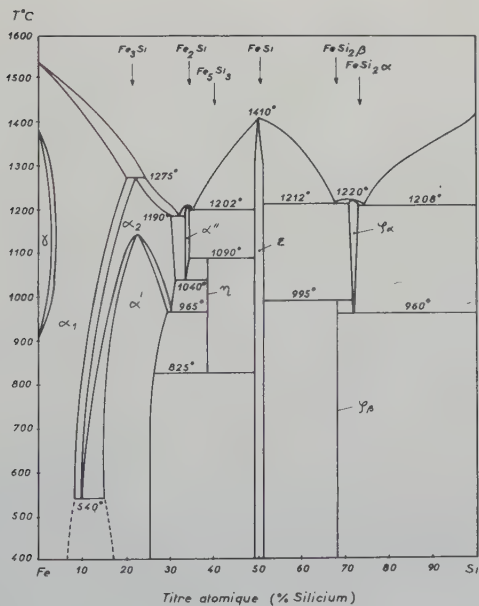
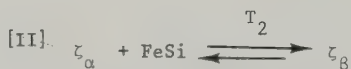
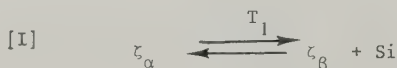


Diagramme d'équilibre du système
fer-silicium.

Quelques propriétés des différents siliciures de fer sont rassemblées dans le tableau 1.

Bien qu'ayant été le plus étudié, le domaine riche en fer (0 à 40 at. % Si) n'est pas parfaitement élucidé ; les modifications structurales des solutions solides du silicium dans le métal suscitent encore des controverses et la phase Fe_2Si ⁽⁴⁻⁵⁾ n'a jamais été obtenue à la température ordinaire et reste ainsi très mal connue.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressé aux transformations qui se produisent dans les alliages riches en silicium, de composition voisine de FeSi_2 :



Ces transformations sont connues depuis longtemps et l'on sait qu'elles s'accompagnent d'une importante discontinuité de conductivité électrique. Les phénomènes de conduction dans les deux phases ont été examinés par U. Birkholz et J. Schelm ⁽⁶⁾ mais la méconnaissance de la structure de la variété β a contrarié l'interprétation de sa semiconductivité.

Nous préciserons successivement les données bibliographiques sur les températures des transformations [I] et [II] et les structures et domaines d'homogénéité des deux phases α et β .

I.2 - TEMPERATURES DES TRANSFORMATIONS I ET II

Les températures T_1 et T_2 des transformations eutectoïdique [I] et péritectoïdique [II] ont fait l'objet de plusieurs déterminations. Les résultats

Tableau I

Quelques propriétés des siliciures de fer

Siliciures	Système	G.R.	Type	Paramètres en Å			Densité g/cm ³	Stabilité thermique °C	Domaine Homogénéité % Si en poids	Propriété magnétique	Propriétés électriques	- H _f - 298 Kcal/ mole
				a	b	c	Z					
Fe ₃ Si _α	Cubique (4-5)	Fm _{3m} O _h	D0 ₃ A-2	5,655			4		15-18,5 (19)	Ferro (19)	M	22,4 (17)
Fe ₂ Si _α	Cubique ? (5-22)	?	?					1030-T< 1195	20,4 (22-23)	Ferro (23)	M	
Fe ₅ Si _{3η}	Hexagonal (21)	P6 ₃ /mcm D _{6h}	D8 ₈	6,75		4,71	2	6,36	23,2-25 (19)	Ferro (19)	M	18
FeSi ε	Cubique (18)	P2 ₁ 3 T ₄	B20	4,488 4,483			4	6,16	33,2-34,2 (8)	Para- variable (20)	Sc	17,6 (17)
FeSi _{2β} ζ _β	Quadrati- que (7-10)	?	?	6,15		5,66	5	4,93 (7)	49,5-50,18 (8)	Dia (15)	Sc	19,4 (17)
	Ortho- rhombique (16-24)	Cmmm Cmm2 Cm2m C222 (16)	?	9,8792 9,8795	7,7991 7,7997	7,8388 7,8392	16 (7)					
FeSi _{2α} ζ _α	Quadrati- que (13) (7)	P4/mmm D _{4h}		2,6937 2,687		5,139 5,128	1	4,65 4,44 (7)	53,5-56,5 (7)	Para cste (15)	M	31 (17)

M = métallique

Sc = semiconducteur

qui sont regroupés dans le tableau ci-dessous sont assez dispersés.

Tableau 2

T_1 (°C)	T_2 (°C)	Références
915	950	7
917	967	8
930	930	9
960	995	10
955	986	11

La lenteur de la cristallisation de la phase β pourrait être à l'origine de l'imprécision des mesures.

I.3 - STRUCTURE ET COMPOSITION DE LA PHASE α

La structure de la phase α a d'abord été établie à partir des diagrammes de diffraction X de poudres ⁽¹²⁾, puis confirmée par des études sur monocristaux ⁽¹³⁾. Elle est très simple et correspond à la formule FeSi_2 :

- système quadratique
- une molécule par maille
- groupe de recouvrement D_{4h}^1 - P4/mmm

On a pris l'habitude de qualifier cette phase de disiliciure, $\text{FeSi}_{2\alpha}$, - convention que nous adopterons également par la suite - mais elle présente un écart systématique et assez important à la composition stoechiométrique.

La représentation la plus récente de son domaine d'homogénéité due à J.P. Piton ⁽¹¹⁾, est reproduite sur la *figure 2*.

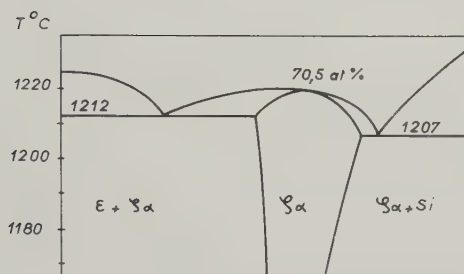
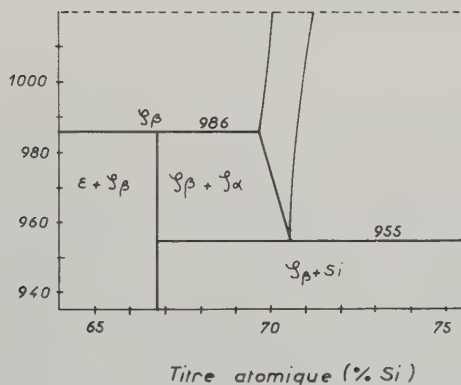


FIGURE 2

Domaine de composition de la phase $FeSi_{2\alpha}$



A l'équilibre eutectoïdique, la teneur en silicium correspond sensiblement à la formule Fe_2Si_5 et elle varie dans un domaine qui s'élargit fortement en fonction de la température, en restant tout de même nettement excédentaire en silicium par rapport à la composition d'un disiliciure.

Les mesures de densité et de dilatation suivant les axes du réseau ont conduit F.A. Sidorenko ⁽⁷⁾ à attribuer la non stoechiométrie de cette phase à la présence de lacunes de fer.

Les variations de composition se répercutent sur les valeurs des paramètres cristallins et ces effets ont été précisés, en particulier, par Sidorenko ⁽⁷⁾.

I.4 - STRUCTURE ET COMPOSITION DE LA PHASE β

Plusieurs auteurs s'accordent à attribuer à la phase β un domaine d'homogénéité très étroit autour de la composition stoechiométrique FeSi_2 ⁽⁷⁻⁹⁾.

Les difficultés de cristallisation de cette phase ont été également soulignées et clairement mises en évidence par des mesures magnétiques qui ont montré la présence fréquente de monosiliciure dans les alliages FeSi_2 recuits à basse température ⁽¹⁴⁻¹⁵⁾.

Tous les essais de préparation de monocristaux ayant échoué, la structure n'a pu être déterminée avec précision. Les rares études cristallographiques faites sur poudres n'ont fourni que des informations limitées et contradictoires :

- N. Kh. Abrikosov ⁽¹⁰⁾ et F.A. Sidorenko ⁽⁷⁾ ont d'abord proposé un système quadratique avec :

$$\begin{array}{l} a = 6,15 \overset{\circ}{\text{Å}} \\ c = 5,66 \overset{\circ}{\text{Å}} \end{array} \quad Z = 5$$

- R. Bucksch ⁽¹⁶⁾ a ensuite conclu à un système orthorhombique avec :

$$\begin{array}{l} a = 9,879 \overset{\circ}{\text{Å}} \\ b = 7,799 \overset{\circ}{\text{Å}} \\ c = 7,838 \overset{\circ}{\text{Å}} \end{array} \quad \text{d'où } Z = 16$$

il a également proposé les groupes spatiaux suivants :

Cmmm
C222
Cmm2
Cm2m

qui, comme nous le verrons plus loin, sont tous incorrects.

- R. Wäppling et al. ⁽²⁴⁾ ont confirmé le système orthorhombique mais l'interprétation des spectres Mössbauer les a conduits à choisir le groupe Cmmm.

CHAPITRE II

PREPARATION DES SILICIURES

La première partie de notre travail a eu deux objectifs :

- préparation de la phase β et des autres siliciures de fer, à l'état divisé
- transformation de ces produits en monocristaux.

La préparation des siliciures sous forme de poudre ne présente pas de sérieuses difficultés. La plupart peuvent être obtenus par homogénéisation à l'état solide ou par fusion de mélanges stoechiométriques de fer et de silicium ; la phase β cristallise lentement au recuit d'alliages de composition stoechiométrique Fe/Si = 1/2, à température inférieure ou égale à 900°C.

Néanmoins, nous avons préféré la méthode de siliciuration "activée" couramment appliquée au laboratoire⁽²⁵⁻²⁶⁾ ; en effet, la siliciuration des métaux est généralement beaucoup plus rapide lorsqu'elle est réalisée par l'intermédiaire d'halogénures de silicium formés par réaction de ce métalloïde avec un agent activant tel que le tétrachlorure de silicium ou l'iode.

Le problème essentiel était de transformer les produits pulvérulents obtenus en monocristaux.

Le procédé de transport par réaction chimique avec l'iode a d'abord été essayé dans le cas le plus simple de siliciures stables à température élevée. Ayant démontré son efficacité, nous l'avons appliqué à la préparation plus délicate de la phase β .

II.1 - PRODUITS DE DEPART

Pour la préparation des siliciures, nous nous sommes contenté le plus souvent de produits commerciaux de qualité courante :

- poudre de fer à 99,7 % (Ets. Baudier), de granulométrie voisine de 10μ ; principales impuretés : O 0,1/0,2 % ; C 0,05/0,1 % ; N 0,01/0,02 %.
- poudre de silicium à 99,9 % (Soc. Péchiney) de granulométrie comprise entre 80 et 100μ .

Toutefois, pour certaines études, nous avons eu recours à des éléments de plus grande pureté :

- cristaux de silicium de qualité électronique
- éponge de fer à 99,999 % (Ets. Light).

Le fer, facilement oxydable à l'air, a été réduit à 850°C par l'hydrogène pur et sec avant usage.

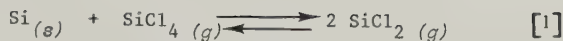
Du tétrachlorure de silicium et de l'iode ont été utilisés dans les traitements de siliciuration "activée" et dans les essais de transport chimique :

- le tétrachlorure de silicium est un produit pur "Prolabo".
- l'iode est préparé sur place par réaction de l'hémipentoxyde de vanadium avec l'iodure d'argent selon le mode opératoire que nous décrirons ultérieurement.

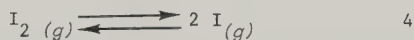
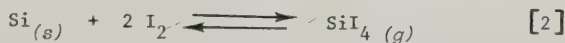
II.2 - PREPARATION DES SILICIURES PAR SILICIURATION "ACTIVEE"

II.2.1 - Principe

Les systèmes solide-gaz résultant de la réaction du silicium avec son tétrachlorure et avec l'iode sont déterminés par les équilibres suivants :



et



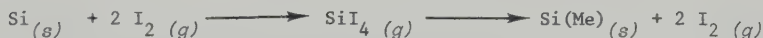
Si un métal susceptible de s'unir au silicium est introduit dans l'un ou l'autre de ces systèmes, l'abaissement de l'activité du métalloïde sous forme de siliciure déplace les équilibres [1], [2] et [3].

Dans un système isotherme : métal-silicium-tétrachlorure de silicium ou iode, il se produit donc des réactions qui assurent le transport du silicium sur le métal, telles que :



avec $X = \text{Cl}$ ou I

ou



Il en résulte que l'homogénéisation de mélanges pulvérulents de métaux et de silicium est beaucoup plus facilement réalisée en présence d'un halogène ou d'un halogénure qu'en atmosphère inerte ; lorsque la réaction s'effectue dans une enceinte étanche, il suffit d'introduire une très faible quantité d'agent activant puisque celui-ci est continuellement régénéré.

L'efficacité de cette méthode a été vérifiée pour de nombreuses siliciurations, en particulier celles du titane, du vanadium et du chrome⁽²⁷⁾ ; comme les traitements peuvent être alors réalisés à des températures peu élevées, ils

permettent d'obtenir certaines phases qui n'apparaîtraient pas dans les frittes classiques, telles que la variété hexagonale métastable du disiliciure de molybdène⁽²⁸⁾.

Cette technique semblait donc parfaitement adaptée à la préparation de la variété β du disiliciure de fer et nous l'avons utilisée systématiquement pour tous les composés du système binaire. Dans ce cas, le mécanisme réactionnel pourrait être plus complexe que celui décrit ci-dessus, en raison des réactions d'échange :



avec $X = \text{Cl}$ ou I .

Une réaction de ce type assure en effet la siliciuration du fer à partir du tétrachlorure de silicium pur ou dilué dans un gaz inerte⁽²⁹⁾.

Bien que ces échanges soient certainement moins importants en présence de silicium libre, ils pourraient être à l'origine d'un processus supplémentaire de transport du métal vers le métalloïde.

De toutes façons, cette complication serait favorable à l'homogénéisation.

II.2.2 - Mode opératoire

Tous les essais de préparation ont été réalisés dans des ampoules de quartz, scellées après dégazage et introduction de l'agent activant ; ces ampoules étaient maintenues pendant la durée de traitement dans la zone isotherme d'un four régulé à la température choisie.

Les conditions de dégazage et d'introduction du tétrachlorure de silicium ou de l'iode sont précisées ci-après.

Introduction du tétrachlorure de silicium (figure 3)

Les mélanges fer-silicium sont placés dans un tube pourvu d'un étranglement et dégazés à température croissante jusqu'à 700°C environ, suivant un programme de chauffe tel que la pression ne dépasse jamais 1 à 2.10^{-5} torr. Une fois refroidi, le tube est mis en communication avec un réservoir thermostaté de tétrachlorure de silicium liquide, puis scellé.

En modifiant la température du thermostat, il est possible de faire varier largement la pression d'introduction mais celle-ci a été fixée, pour nos essais, à 80 torr à 25°C.

Introduction de l'iode (figure 4)

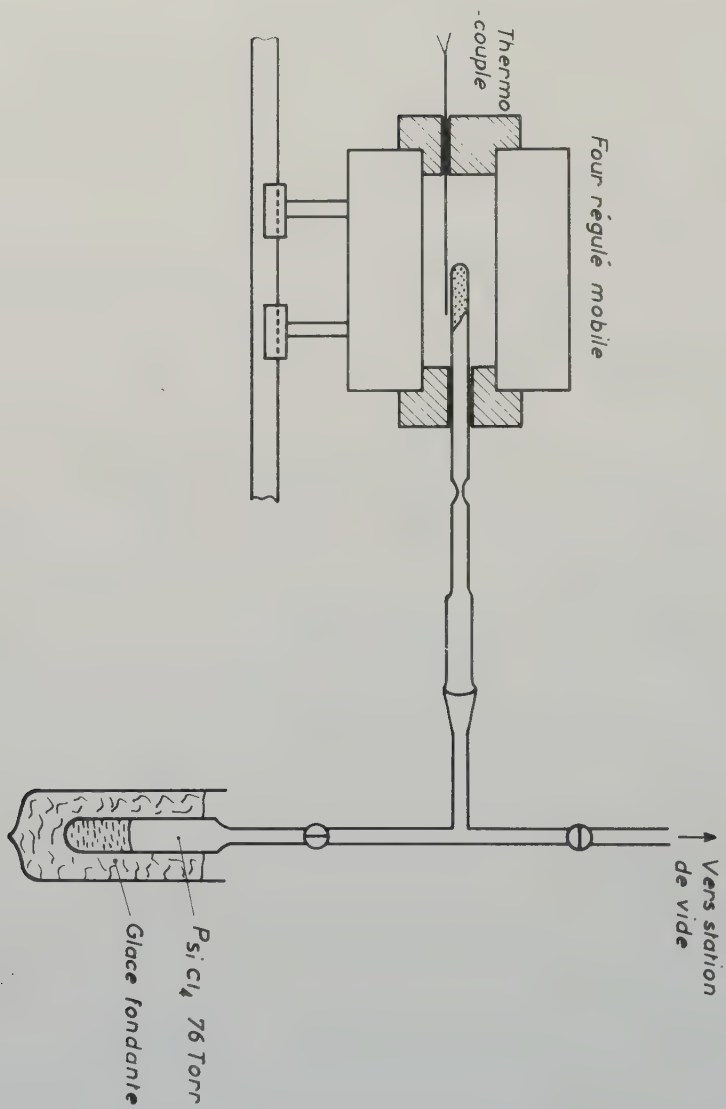
Le mode d'introduction de l'iode est un peu plus compliqué ; les tubes utilisés, qui sont coudés et munis de deux étranglements, sont représentés sur la figure 4a.

L'échantillon de poudre est d'abord dégazé à température croissante jusqu'à 250°C environ, puis le tube est scellé en A.

Le compartiment I, qui contient un mélange d'iodure d'argent et d'hémi-pentaoxyde de vanadium en proportion $AgI/V_2O_5 = 1/4$, est alors introduit dans un four maintenu à 550°C. L'iode libéré est piégé dans le compartiment II et au bout de 30 minutes environ, celui-ci est scellé en B.

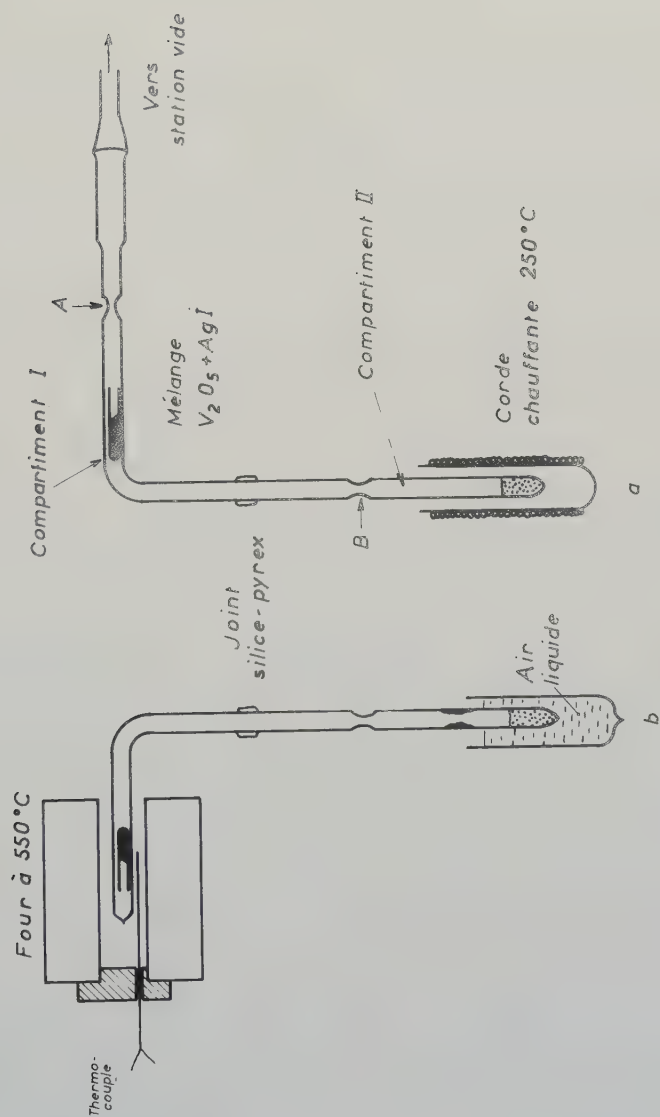
La réaction du mélange générateur étant quantitative⁽³⁰⁾, la masse de ce dernier fixe celle de l'iode introduit. Après avoir évalué le volume de l'ampoule, il est possible d'en déduire la pression initiale P_0 de l'agent actif à la température de siliciuration ; P_0 est définie comme la pression d'iode moléculaire qui régnerait dans l'ampoule s'il ne s'y produisait pas de réaction.

FIGURE 3



Mode d'introduction de SiCl_4 dans les ampoules

FIGURE 4



Mode d'introduction d'iode dans les ampoules

II.2.3 - Contrôle des produits

Les produits de réaction ont été systématiquement soumis à une analyse radiocristallographique dans les conditions suivantes : montage Seeman-Bohlin, rayonnement K_{α} du cobalt.

Ce contrôle a souvent été perfectionné par des méthodes chimiques permettant :

- la détection de fer libre,
- la purification des disiliciures de tous les siliciures inférieurs,
- le dosage du fer dans les alliages étudiés.

Détection de fer libre : méthode au chlorure mercurique

L'échantillon est traité par une solution alcoolique de chlorure mercurique, chlorure de lithium et salicylate de sodium.

Les alliages fer-silicium restent inaltérés et seul le métal libre est attaqué ; un test à l'hexacyanoferrate (II) ou au sulfocyanure de potassium permet de détecter l'ion ferrique dans la solution.

Purification des disiliciures : attaque par une solution HF - HCl

Les solutions N/10 d'acides fluorhydrique et chlorhydrique dissolvent rapidement le fer et les siliciures Fe_3Si , Fe_5Si_3 et $FeSi$; l'attaque des disiliciures α et β est au contraire très lente.

Un traitement de durée limitée (1 heure) assure donc la purification de ces derniers.

Dosage du fer

Tous les alliages riches en fer se dissolvent dans les solutions HF - HCl ; dans le cas des siliciures, il faut utiliser un réactif oxydant : les solutions d'acides fluorhydrique et perchlorique sont efficaces.

Après réduction du Fe III en Fe II, par le trichlorure de titane ou le chlorure stanneux, l'ion ferreux est titré par le bichromate de potassium.

II.2.4 - Résultats

Nous avons comparé l'efficacité de différents procédés de préparation de la phase $\text{FeSi}_{2\beta}$: siliciurations "activées" par l'iode et par le tétrachlorure de silicium, frittage sous vide et recuit d'alliages $\text{FeSi}_{2\alpha}$ - FeSi de composition $\text{Fe/Si} = 1/2$.

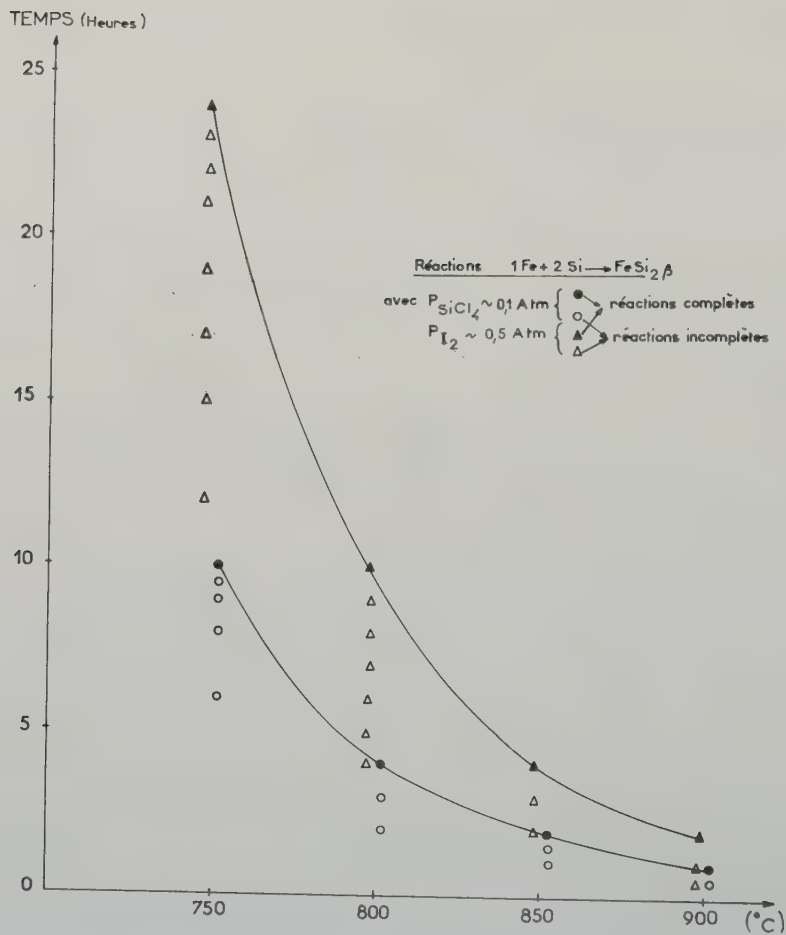
Dans le cas des siliciures Fe_3Si , Fe_5Si_3 , FeSi et $\text{FeSi}_{2\alpha}$, nous avons seulement déterminé des conditions de siliciuration activée par le tétrachlorure de silicium qui garantissent l'obtention de produits purs.

Préparation de la phase $\text{FeSi}_{2\beta}$

La *figure 5* et le tableau 3 permettent de comparer, à différentes températures, les durées nécessaires à l'homogénéisation de mélanges de poudres $\text{Fe/Si} = 1/2$, en présence de tétrachlorure de silicium ou d'iode, et en atmosphère raréfiée.

Leur examen confirme la nette supériorité des procédés de siliciuration activée. Le frittage sous vide est en effet très lent à température inférieure ou égale à 900°C ; la tension de vapeur de silicium est alors très faible et les possibilités de réaction à l'état solide sont certainement très limitées en raison de la faible surface de contact entre grains et de la présence inévitable d'un film d'oxyde sur le silicium.

FIGURE 5



Comparaison de l'efficacité des différents procédés de préparation de la phase $\text{FeSi}_2\beta$

On remarque aussi que le tétrachlorure de silicium est plus actif que l'iode ; ce résultat montre que la diffusion dans le disiliciure n'est pas le processus régulateur de la siliciuration et il pourrait s'expliquer par l'intervention de la réaction d'échange [5] mentionnée précédemment.

Tableau 3

Comparaison des durées d'homogénéisation de mélange de poudre Fe/Si = 1/2, en présence des différents agents d'activation, en fonction de la température.

Température (°C)	Durée (heures)	Réactif	Réaction
900	1	SiCl ₄	Complète
	2	I ₂	Complète
	48	Néant	Incomplète
850	2	SiCl ₄	Complète
	4	I ₂	Complète
	96	Néant	Incomplète
800	4	SiCl ₄	Complète
	10	I ₂	Complète
	240	Néant	Incomplète
750	10	SiCl ₄	Complète
	24	I ₂	Complète
	360	Néant	Incomplète

Par la suite, nous avons donc réalisé toutes les préparations en présence du chlorure, à 850°C, et nous avons prolongé leur durée jusqu'à 48 heures.

Il était également intéressant de comparer la siliciuration gazeuse et la recristallisation d'alliages biphasés FeSi_{2α} - FeSi.

Cette recristallisation est très lente au-dessus de 900°C et des recuits de plusieurs jours sont encore nécessaires à 800°C ; des durées de 2 à 10 jours sont préconisées dans la littérature^(6-9, 14) et ces conditions ne semblent même pas garantir l'obtention de la phase β pure. En effet, comme l'ont déjà signalé d'autres auteurs^(14, 15), les produits présentent fréquemment un paramagnétisme imputable à la présence de monosiliciure.

Préparation des autres siliciures

Pour la préparation des autres siliciures, nous avons également utilisé le procédé de siliciuration activée par le tétrachlorure de silicium.

Comme les traitements peuvent être alors réalisés à 1000 ou 1100°C, les réactions sont très rapides ; pour plus de garantie, nous avons tout de même fixé leurs durées à 24 heures.

Un simple refroidissement à l'air des ampoules permet d'obtenir la phase $\text{FeSi}_{2\alpha}$ à l'état métastable.

Il est par contre beaucoup plus difficile d'éviter une décomposition partielle du siliciure Fe_5Si_3 en Fe_3Si et FeSi ; bien qu'elle soit limitée par trempe à l'eau et que les deux impuretés n'apparaissent pas à l'examen par diffraction X, elles sont par contre détectées par spectrométrie Mössbauer.

II.3 - MONOCRISTALLISATION PAR REACTION CHIMIQUE DE TRANSPORT AVEC L'IODE

Le domaine de stabilité de la phase $\text{FeSi}_{2\beta}$ étant limité, sa préparation à l'état monocristallin présentait de sérieuses difficultés et n'avait jamais pu être réalisée.

Sa fusion ne peut être envisagée et la technique de cristallisation dans un fondant est très peu développée pour les siliciures.

Nous avons d'autre part soumis des échantillons pulvérulents de cette phase à des recuits prolongés sous pression partielle de tétrachlorure de silicium ou d'iode, car nous espérions qu'un transfert en phase gazeuse favoriserait la recristallisation comme dans certains frittages "activés" ; ces tentatives étaient restées infructueuses.

Nous avons alors pensé qu'un procédé de transport chimique serait peut-être plus efficace.

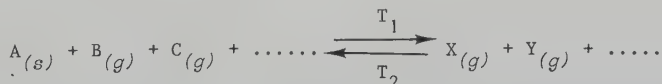
En effet, cette méthode de cristallogénèse a déjà rendu de nombreux services ; de plus, en participant à une étude faite au laboratoire⁽³¹⁾, nous avons eu l'occasion de constater qu'elle se prêtait parfaitement à la préparation des siliciures de titane, de vanadium et de chrome, sous forme de monocristaux bien développés et très purs. Les réactions de transport de ces composés avec l'iode se produisent d'ailleurs à des températures peu élevées, souvent inférieures à 1000°C.

Ces résultats nous ont donc incité à adopter le même mode opératoire.

Avant de rendre compte de ce travail, nous préciseront brièvement le principe de la méthode et les conditions expérimentales.

II.3.1 - Principe

Les réactions chimiques de transport sont des réactions réversibles qui assurent le transfert d'un corps solide ou liquide par l'intermédiaire de composés gazeux formés en place. Elles se produisent le plus souvent sous l'effet d'un gradient de température et peuvent alors être représentées par le schéma :

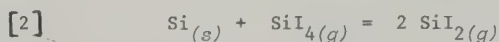
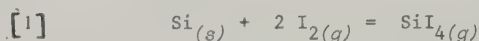


Dans une enceinte anisotherme, le solide A qui est maintenu à une température T_1 dans une zone appelée source, réagit avec une ou plusieurs substances gazeuses B, C, pour former un ou plusieurs composés gazeux X, Y

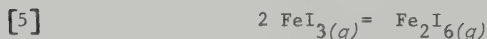
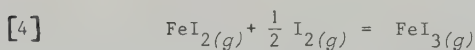
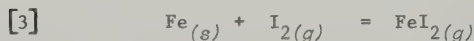
Dans une autre zone portée à une température T_2 et appelée puits, les différents gaz ne sont plus en équilibre et c'est la réaction inverse qui se produit avec dépôt de A.

Pour les corps simples, les possibilités d'application de cette technique ont été largement exploitées et les mécanismes réactionnels sont assez bien éclaircis^(32, 33).

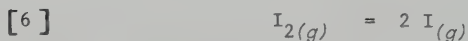
On sait ainsi que le silicium et le fer peuvent être chacun transportés à l'état d'iodures gazeux, suivant des systèmes réactionnels assez complexes :



et



dans lesquels, il convient de tenir compte de la dissociation de l'iode moléculaire :



Les caractéristiques thermodynamiques de ces équilibres sont indiquées dans le tableau 4.

Elles permettent de choisir les conditions de réalisation du transport.

Tableau 4

$\log K = f(T)$	ΔH_{298} (en Kcal)	ΔS_{298} (en cal/d)	Réf.
$\log K_1 = - \frac{13129}{T} - 6,56$	- 60	- 30	34
$\log K_2 = - \frac{13386}{T} + 8,806$	65,6	45,7	35
$\log K_3 = - \frac{2078}{T} + 0,875$	- 9,5	4	32
$\log K_4 = - \frac{3501}{T} - 3,50$	16	- 16	32
$\log K_5 = \frac{7133}{T} - 6,94$	32,6	- 31,7	32
$\log K_6 = - \frac{7817,5}{T} + 0,528 \log T + 3,766$	36,09	24,13	36

En particulier celui-ci ne peut se produire que d'une zone froide vers une zone chaude dans le cas d'une réaction exothermique comme [1] ou [3], et en sens inverse s'il s'agit d'une réaction endothermique telle que [2].

Il apparaît ainsi que pour le fer pur, la température T_2 du puits doit être supérieure à celle, T_1 , de la source, alors que le sens du transport du silicium peut changer suivant la pression initiale d'iode à cause de la compétition entre les réactions [1] et [2].

Il a été vérifié expérimentalement que les systèmes réactionnels précédents assuraient séparément le transport du métal et du métalloïde dans le même domaine de température, au voisinage et même au-dessous de 1000°C. Il était donc permis d'espérer que leur association assurerait également le transport et la cristallisation des siliciures.

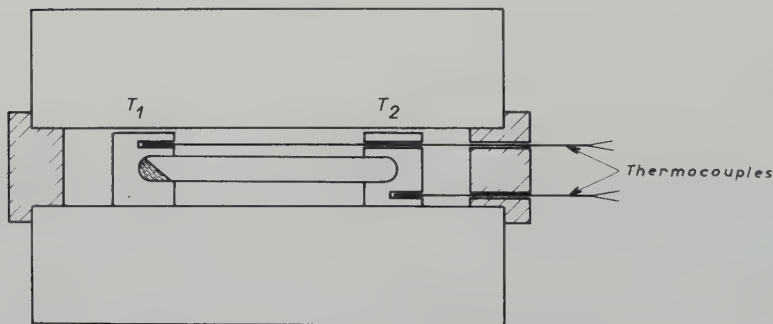
II.3.2 - Conditions opératoires

Tous les essais ont été effectués suivant un mode opératoire classique, dans des ampoules de quartz dont les extrémités constituaient respectivement la source et le puits.

Ces ampoules étaient préparées de la manière déjà décrite au paragraphe II.2.2.

Elles étaient chauffées dans un four à plusieurs enroulements dont le profil de température était soigneusement contrôlé. De plus, leurs extrémités étaient généralement placées dans des noyaux en acier réfractaire afin de réaliser deux zones isothermes aux températures T_1 et T_2 choisies (*figure 6*).

FIGURE 6



Four de transport avec ampoule entre deux noyaux en acier réfractaire

Après quelques essais préliminaires sur des siliciures purs, nous avons préféré traiter à la source des alliages biphasés en équilibre dans le système fer-silicium.

Deux raisons nous ont en effet amené à adopter ces échantillons :

- les activités thermodynamiques des constituants de ces alliages sont fixées, alors qu'elles peuvent évoluer dans les siliciures purs, au cours du transport. Le contrôle des réactions et éventuellement la prévision des résultats sont donc plus faciles.
- il avait été vérifié sur d'autres systèmes métal-silicium, que ces conditions permettaient d'obtenir au puits un dépôt monophasé jusqu'à ce que les deux phases de l'alliage traité soient totalement séparées.

Cette dernière observation, qui suggère des possibilités d'application des réactions de transport comme moyen de purification, s'explique par un raisonnement thermodynamique⁽³⁷⁾ : le calcul de la variance au puits montre en effet que la phase gazeuse ne peut être en équilibre qu'avec une seule phase solide.

Après avoir fixé la nature des échantillons à la source, il restait à déterminer les températures et pressions initiales d'iode aptes à la réalisation d'un transport et à examiner la composition des produits.

Le choix des conditions opératoires était difficile à prévoir en raison de la complexité du système silicium-iode, et nous avons dû procéder par tâtonnement. Cette recherche a été tout de même simplifiée par des considérations thermodynamiques indiquant la nature des produits possibles dans les différents cas.

II.3.3 - Essai de prévision de la nature des dépôts suivant les conditions opératoires

Une méthode thermodynamique simplifiée a été mise au point au laboratoire⁽³⁷⁾, qui permet de distinguer les phases solides qui sont ou non susceptibles de se former au puits au cours d'un essai de transport effectué sur un

certain alliage binaire et biphasé, et dans un gradient de température déterminé.

Le calcul, que nous allons appliquer aux siliciures de fer, repose sur le fait suivant : si l'équilibre est réalisé, la composition du dépôt doit être telle que l'énergie libre du système total présent dans l'ampoule soit minimale.

On peut considérer que cette ampoule est constituée de deux enceintes I et II maintenues respectivement aux températures T_I et T_{II} . On distingue ainsi deux systèmes solide-gaz d'énergies libres G_I et G_{II} . L'énergie libre G de l'ensemble est égale à $G_I + G_{II}$ et $dG = dG_I + dG_{II}$.

Comme température et pression sont constantes en I et en II :

$$dG_I = \mu_{Fe}^I dn_{Fe}^I + \mu_{Si}^I dn_{Si}^I$$

$$dG_{II} = \mu_{Fe}^{II} dn_{Fe}^{II} + \mu_{Si}^{II} dn_{Si}^{II}$$

μ_i étant le potentiel chimique de l'espèce i et n_i le nombre d'atomes de cette espèce.

D'où

$$dG = \mu_{Fe}^I dn_{Fe}^I + \mu_{Fe}^{II} dn_{Fe}^{II} + \mu_{Si}^I dn_{Si}^I + \mu_{Si}^{II} dn_{Si}^{II}$$

Comme le nombre d'atomes de fer et celui de silicium sont fixés dans l'ampoule :

$$dn_{Fe}^I + dn_{Fe}^{II} = 0$$

$$dn_{Si}^I + dn_{Si}^{II} = 0$$

et

$$dG = (\mu_{Fe}^I - \mu_{Fe}^{II}) dn_{Fe}^I + (\mu_{Si}^I - \mu_{Si}^{II}) dn_{Si}^I$$

Etant donné qu'il se dépose au puits une seule phase de composition fixée Fe_xSi , $n_{\text{Fe}}^{\text{II}}$ et $n_{\text{Si}}^{\text{II}}$ sont liés par :

$$n_{\text{Fe}}^{\text{II}} = x n_{\text{Si}}^{\text{II}}$$

et de ce fait :

$$dn_{\text{Fe}}^{\text{II}} = x dn_{\text{Si}}^{\text{II}}$$

$$dn_{\text{Fe}}^{\text{I}} = x dn_{\text{Si}}^{\text{I}}$$

Il en résulte que :

$$dG = \left[x(\mu_{\text{Fe}}^{\text{I}} - \mu_{\text{Fe}}^{\text{II}}) + (\mu_{\text{Si}}^{\text{I}} - \mu_{\text{Si}}^{\text{II}}) \right] dn_{\text{Si}}^{\text{I}}$$

En exprimant les potentiels μ_i en fonction des potentiels standards μ_i° et des activités a_i , dG s'écrit :

$$dG = \left[x(RT_1 \text{Log } a_{\text{Fe}}^{\text{I}} - RT_2 \text{Log } a_{\text{Fe}}^{\text{II}}) + (RT_1 \text{Log } a_{\text{Si}}^{\text{I}} - RT_2 \text{Log } a_{\text{Si}}^{\text{II}}) \right] dn_{\text{Si}}^{\text{I}}$$

En posant : $F_x = a_{\text{Fe}}^x \cdot a_{\text{Si}}$, il vient :

$$dG = \left[RT_1 \text{Log } F_x^{\text{I}} - RT_2 \text{Log } F_x^{\text{II}} \right] dn_{\text{Si}}^{\text{I}}$$

Pour qu'un transport ait lieu, il faut que $dn_{\text{Si}}^{\text{I}}$ soit négatif. Comme l'énergie libre du système total doit être minimale, les solides à la source et au puits devront satisfaire à la relation :

$$RT_1 \text{Log } F_x^{\text{I}} = RT_2 \text{Log } F_x^{\text{II}}$$

Remarque sur la possibilité du transport de l'un des constituants du binaire

Le raisonnement précédent montre que le transport du silicium pur est toujours possible thermodynamiquement lorsque celui-ci se trouve déjà à l'état libre à la source, et uniquement dans ce cas.

II.3.4 - Recherche des conditions de transport de la phase $\text{FeSi}_2\beta$

La seule difficulté dans la réalisation de ces calculs provient de l'insuffisance des données sur les caractéristiques thermodynamiques des phases solides étudiées. Ainsi les activités dans les différents domaines du système fer-silicium ont pu être évaluées avec une assez bonne précision entre 600 et 850°C, mais des approximations assez grossières ont été nécessaires à température supérieure [cf annexe I] ; les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau 5.

Nous les avons utilisées pour examiner les différentes possibilités de transport et les prévisions ainsi faites dans chaque cas ont été ensuite vérifiées expérimentalement.

Il s'agissait de déterminer en priorité les deux conditions opératoires suivantes : composition de l'alliage donneur et gradient de température $\Delta T = T_2 - T_1$.

Il était normal de choisir la composition de l'alliage dans l'une des zones à deux phases encadrant le disiliciure $\text{FeSi}_2\beta$, c'est-à-dire suivant la température de la source :

- a) $\text{FeSi}_2\beta - \text{Si}$ pour $T_1 < 950^\circ\text{C}$
- b) $\text{FeSi} - \text{FeSi}_2\beta$ pour $T_1 < 900^\circ\text{C}$
- c) $\text{FeSi} - \text{FeSi}_2\alpha$ pour $T_1 > 1000^\circ\text{C}$

Tableau 5

Valeurs des activités du silicium et du fer
dans différents domaines du système Fe-Si,
entre 600 et 1050°C

Température (en °C)	Alliages biphasés	a_{Si}	a_{Fe}
1050	FeSi - FeSi ₂ α	*	$4,91 \cdot 10^{-4}$
950	FeSi ₂ β - Si	1	$3,3 \cdot 10^{-3}$
950	FeSi - FeSi ₂ β	$0,33 \pm 0,05$ $0,27 \pm 0,04$	$1,92 \cdot 10^{-3}$
950	Fe ₅ Si ₃ - FeSi	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,22
825	FeSi ₂ β - Si	1	$1,5 \cdot 10^{-3}$
825	FeSi - FeSi ₂ β	$0,287 \pm 0,05$ $0,22 \pm 0,04$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
825	Fe ₅ Si ₃ - FeSi	$3 \cdot 10^{-3}$	0,20
750	FeSi ₂ β - Si	1	$6 \cdot 10^{-4}$
750	FeSi - FeSi ₂ β	$0,27 \pm 0,06$ $0,37 \pm 0,07$	$9,8 \cdot 10^{-4}$
750	Fe ₃ Si - FeSi	$1 \cdot 10^{-3}$ $3 \cdot 10^{-3}$	0,17

* Remarque. La valeur calculée de l'activité du silicium à 1050°C dans le système FeSi - FeSi₂ α est voisine de l'unité. Ce résultat anormal provient de l'importance du domaine d'erreur sur les chaleurs de formation de FeSi et de FeSi₂ α . En effet (cf. Annexe I), l'application numérique conduit à

$$\text{Log } a_{\text{Si}} = \frac{-4 \pm 9}{3RT}$$

Nous avons d'ailleurs vérifié que le transport à partir d'un alliage $\text{Fe}_3\text{Si} - \text{FeSi}$ ne répondait pas à nos exigences.

En ce qui concerne le choix des températures, de nombreuses combinaisons devaient être envisagées car le sens du transport était imprévisible compte-tenu de la possibilité d'inversion dans le système silicium-iode.

Dans les cas a) et b), il fallait que les températures T_1 et T_2 se trouvent toutes deux dans le domaine de stabilité de la phase β ; nous avons choisi les deux couples de valeurs suivants :

$$T_1 = 750^\circ\text{C} \quad , \quad T_2 = 825^\circ\text{C} \quad \text{et inversement} \quad T_1 = 825^\circ\text{C} \quad , \quad T_2 = 750^\circ\text{C}$$

Dans le dernier cas, c) nous avons fixé T_1 à 1050°C et fait varier T_2 .

Ces différentes solutions seront examinées successivement.

a) Transport à partir d'un alliage $\text{FeSi}_2\beta - \text{Si}$

$$\underline{T_1 = 750^\circ\text{C} \quad ; \quad T_2 = 825^\circ\text{C}}$$

Les résultats du calcul thermodynamique qui sont mentionnés dans le tableau 6, indiquaient que le silicium ou le disiliciure $\text{FeSi}_2\beta$ pouvaient se déposer au puits.

Des essais effectués à des pressions initiales d'iode comprises entre 0,1 et 1,5 torr, ont montré que c'était le silicium qui était effectivement transporté dans ces conditions (tableau 7).

Tableau 6

Alliage placé à sa source	Produit susceptible d'être déposé au puits	$T_1 \log F_x^I$	$T_2 \log F_x^{II}$	Δ	dG
FeSi ₂ β - Si	Si	0	0	0	0
"	FeSi ₂ β	- 1650 ± 60	- 1500 ± 25 - 2200 25	<0 >0	$\frac{>0}{<0}$ 0
"	FeSi	- 3300 ± 80	- 3700 ± 70 - 3600 ± 70	>0	<0
"	Fe ₃ Si	- 9800 ± 100	- 5000	<0	>0

$$\Delta = T_1 \log F_x^I - T_2 \log F_x^{II}$$

Tableau 7

Température °C		Durée en jours	Pression P d'iode en ° atm.	Produit au puits	Produits restant à la source
source	puits				
750	825	5	0,1	néant	FeSi ₂ β + Si
"	"	"	0,2	"	"
"	"	"	0,3	Si	"
"	"	"	1,0	Si	"
"	"	"	1,5	Si	"

$$T_1 = 825^\circ\text{C} ; T_2 = 750^\circ\text{C}$$

Le calcul thermodynamique indique que dans ce gradient inverse de température, seul le silicium peut être déposé au puits (tableau 8).

Tableau 8

Alliage à la source	Produit susceptible de se déposer au puits	$T_1 \log F_x^I$	$T_2 \log F_x^{II}$	Δ	dG
$\text{FeSi}_2\beta - \text{Si}$	Si	0	0	0	0
"	$\text{FeSi}_2\beta$	- 1551	- 1648 - 2076	> 0	< 0
"	FeSi	- 3107	- 3296 - 3620	> 0	< 0

Les essais ont confirmé les prévisions et ont mis en évidence l'inversion du sens de transport du silicium en fonction de la pression initiale d'iode (tableau 9).

Tableau 9

Température (°C)		Durée en jours	Pression P_o d'iode en atm.	Produits au puits	Produits restant à la source
source	puits				
825	750	8	< 1,5	Néant	$\text{FeSi}_2\beta - \text{Si}$
"	"		> 1,5	Si	"

b) Transport à partir d'un alliage $\text{FeSi} - \text{FeSi}_2\beta$

$$T_1 = 750^\circ\text{C} ; T_2 = 825^\circ\text{C}$$

Le calcul montre que seul le monosiliciure pourrait être obtenu dans ces conditions (tableau 10).

Tableau 10

Alliage à la source	Produit susceptible de se déposer au puits	$T_1 \log F_x^I$	$T_2 \log F_x^{II}$	Δ	dG
FeSi-FeSi ₂ β	FeSi ₂ β	- 1050	- 1500 - 2200	> 0	< 0
	FeSi	- 3600	- 3770 - 3600	0	0
	Fe ₃ Si	- 5680	- 5000	< 0	> 0

Expérimentalement, il s'est avéré que le transport est alors pratiquement nul ; ce résultat n'est pas incompatible avec les conclusions du calcul car celui-ci fait abstraction de tous les paramètres cinétiques. Notons d'ailleurs que des cristaux de monosiliciure peuvent être préparés sans difficulté dans les conditions suivantes : transport à partir de l'alliage Fe₃Si - FeSi entre 750 et 825°C ; ce résultat est encore parfaitement compatible avec les conditions d'équilibre thermodynamique (Tableau 11).

Tableau 11

Température (°C)		Durée en jours	Pression P d'iode en atm.	Produits au puits	Produits restant à la source
source	puits				
750	825	10	0,1 à 2	Néant	FeSi - FeSi ₂ β

$$T_1 = 825^\circ\text{C} ; T_2 = 750^\circ\text{C}$$

Les résultats du calcul thermodynamique indiquent dans ce cas, que la phase FeSi₂ β pourrait être déposée au puits (Tableau 12).

Tableau 12

Alliage à la source	Produit susceptible de se déposer au puits	$T_1 \log F_x^I$	$T_2 \log F_x^{II}$	Δ	dG
FeSi-FeSi ₂ β	FeSi ₂ β	- 2200	- 2120 - 1650	0 < 0	0 > 0
	FeSi	- 3744	- 3590 - 3519	< 0	> 0
	Fe ₃ Si	- 9892	- 9074	< 0	> 0

L'expérience montre effectivement que le disiliciure FeSi₂ β se transporte dans la mesure où la pression initiale d'iode est supérieure ou égale à 1,5 atm. Ces transports sont toutefois très lents (Tableau 13).

Tableau 13

Température (°C)		Durée en jours	Pression P ₀ d'iode en atm.	Produits au puits	Produits restant à la source
source	puits				
825	750	20 à 25	< 1,5	Néant	FeSi - FeSi ₂ β
"	"	"	> 1,5	FeSi ₂ β	"

c) Transport à partir d'un alliage FeSi - FeSi₂ α

Dans ce cas, la température T_1 a été fixée à 1050°C et nous avons donné trois valeurs à T_2 : 950, 850 et 750°C.

Il semblait que le transport de la phase β soit alors possible, comme l'indiquent les résultats du tableau 14.

Tableau 14

Alliage à la source	Produit susceptible de se déposer au puits	Température au puits	$T_1 \log F_x^I$	$T_2 \log F_x^{II}$	Δ	dG
FeSi-FeSi ₂ α	FeSi	950	- 4300	- 3800 - 3860	< 0	> 0
"	FeSi ₂ β	"	- 2200	- 1500 - 2250	< 0 > 0	> 0 → 0 < 0
"	FeSi ₂ α	"	- 1750	- 2150 ± 200	> 0	< 0
"	FeSi	850	- 4300	- 3750 - 3600	< 0	> 0
"	FeSi ₂ β	"	- 2200	- 1400 - 3200	< 0 > 0	> 0 → 0 < 0
"	FeSi	750	- 4300	- 3600 - 3680	< 0	> 0
"	FeSi ₂ β	"	- 2200	- 1600 - 2040	< 0 < 0	> 0 ≥ 0

La validité de ces indications pouvait être cependant mise en doute en raison de l'imprécision des données thermodynamiques dans le domaine FeSi-FeSi₂ α .

L'étude expérimentale a en effet montré que le transport était beaucoup plus complexe que prévu et qu'il était très sensible au choix des températures T_1 et T_2 ; comme le fait ressortir le tableau 15, une variation de quelques dizaines de degrés à la source ou au puits modifie totalement le résultat.

Il apparaît que pour la préparation de la phase β , les températures T_2 les plus favorables sont voisines de 850°C, ce que laissent supposer les considérations thermodynamiques.

Si la température du puits est voisine de 900°C, la phase α se dépose également dans la zone intermédiaire où s'établit le gradient de température.

Tableau 15

Températures (°C)		Durée en jours	Pression P d'iode en ° atm.	Produits au puits	Températures extrêmes de la zone de dépôt (°C)
source	puits				
1050	900	8	0,5	FeSi	950 - 900
1010	900	8	0,5	Si	950 - 900
1000	900	8	0,5	Rien	
1030	960	8	0,5	Rien	
1030	930	8	0,5	FeSi ₂ α	950 - 930
1030	910	8	0,5	FeSi ₂ α + FeSi ₂ β	950 - 910
1030	900	8	0,5	FeSi ₂ α + FeSi ₂ β	950 - 900
1030	870	8	0,5	FeSi ₂ β	900 - 870
1030	830	8	0,5	FeSi ₂ β	900 - 830
1000	830	8	0,5	FeSi ₂ β	900 - 830
950	830	8	0,5	Rien	

D'autre part, si le transport de silicium observé entre 1010 et 900°C était imprévisible, celui du monosiliciure entre 1050 et 900°C n'est pas particulièrement surprenant : la variation d'énergie libre calculée pour ce système, bien que positive, est assez voisine de zéro.

II.3.5 - Préparation de la phase β

Les essais précédents nous ont conduit à adopter les températures suivantes à la source et au puits :

$$T_1 = 1000^\circ\text{C} \text{ et } T_2 = 830^\circ\text{C}$$

Dans ces conditions, nous avons examiné l'influence de la pression initiale d'iode sur la cinétique du transport et la cristallisation du disiliciure.

Les résultats consignés dans le tableau 16 montrent que la vitesse de dépôt est maximale pour $P_0 = 0,5$ atm.

Tableau 16

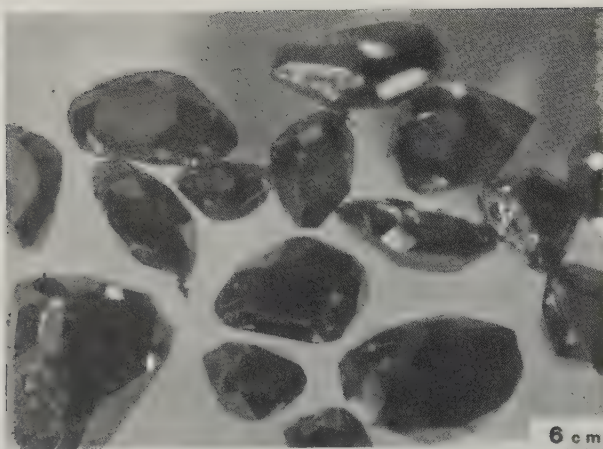
Températures (°C)		Durée en jours	Pression P_0 d'iode en atm.	Produits au puits	Quantité de produits
source	puits				
1000	830	8	2,0	$\text{FeSi}_2\beta$	très faible
"	"	8	1,5	"	faible
"	"	"	1,0	"	moyenne
"	"	"	0,5	"	maximale
"	"	"	0,1	"	très faible
"	"	"	0,05	Néant	nulle

L'utilisation de pressions élevées, comprises entre 1 et 2 atmosphères, est d'ailleurs défavorable par la qualité des cristaux : ceux-ci ont alors la forme d'aiguilles et leurs faces présentent souvent des cavités ; ces aiguilles sont fréquemment agrégées sur un même socle et presque toutes sont maclées.

Lorsqu'on diminue la pression, les cristaux sont de moins en moins nombreux mais l'état de cristallisation est meilleur ; leurs faces sont régulières et bien que la plupart restent maclés, on arrive à trouver parmi eux des monocristaux (*figure ?*).

Il paraît donc judicieux d'opérer à 0,5 atmosphère ; les dimensions des cristaux atteignent alors 2 à 3 millimètres et leur tri par examen à la loupe binoculaire ne présente pas de difficulté majeure.

FIGURE 7



a) monocristaux



b) cristaux maclés

Cristaux de FeSi_2 obtenus par transport

CHAPITRE - III

STRUCTURE DE LA PHASE $\text{FeSi}_2\beta$

III.1 - DETERMINATION DES PARAMETRES ET DU GROUPE DE SYMETRIE MORPHOLOGIE DES MONOCRISTAUX

La détermination des paramètres et du groupe d'espace de $\text{FeSi}_2\beta$ a été compliquée par la présence d'une macle dans de nombreux cristaux examinés. Comme nous le verrons dans le paragraphe III.2.1, cette macle est possible à cause de la quasi-identité des paramètres b et c introduisant un élément de pseudo-symétrie dans la maille : le plan (011) et la direction [011].

L'étude aux rayons X n'a pu aboutir qu'après avoir précisé la nature de cette macle et isolé un monocristal de taille convenable.

L'observation au microscope ou à la loupe binoculaire des cristaux de $\text{FeSi}_2\beta$ bien développés, montre que la plupart d'entr'eux présentent un angle rentrant suivant l'allongement, ce qui indique l'accolement de deux individus : celui-ci se fait toujours suivant le même plan et l'angle rentrant est sensiblement constant (10° environ). Ce sont ces caractéristiques qui nous ont suggéré la présence d'une macle par contact.

III.1.1 - Détermination des paramètres

Les paramètres de $\text{FeSi}_2\beta$ ont été déterminés sur un monocristal de 0,2 mm d'épaisseur environ, à l'aide d'une chambre de précession, avec le rayonnement K_α du molybdène. Ce composé cristallise dans le système orthorhombique.

L'enregistrement des strates (okl) et (hko) a permis de déterminer les valeurs des paramètres :

$$a = 9,85 \pm 0,02 \overset{\circ}{\text{\AA}}$$

$$b = 7,78 \pm 0,02 \overset{\circ}{\text{\AA}}$$

$$c = 7,81 \pm 0,02 \overset{=}{\text{\AA}}$$

Le cliché de poudre a été réalisé dans une chambre Seeman-Bohlin de 180 mm de circonférence, munie d'un double monochromateur, avec le rayonnement K_{α} du cuivre.

Le tableau 17 donne les valeurs des distances réticulaires calculées, observées et leurs intensités relatives.

Les distances réticulaires observées ont été utilisées pour affiner les paramètres par une méthode de moindres carrés. Les valeurs ainsi obtenues :

$$a = 9,863 \pm 0,007 \overset{\circ}{\text{\AA}}$$

$$b = 7,791 \pm 0,006 \overset{\circ}{\text{\AA}}$$

$$c = 7,833 \pm 0,006 \overset{\circ}{\text{\AA}}$$

sont en bon accord avec celles déterminées par R. Bucksch (16).

III.1.2 - Morphologie du monocristal

Cette étude a été entreprise dans le but de déterminer la classe de symétrie d'orientation du monocristal et les caractéristiques de la macle : indexation du plan d'accolement, calcul de l'obliquité.

En dépit de l'imprécision des mesures, nous avons pu, de manière simple, indexer les faces cristallines par rapport au trièdre orthorhombique que nous avons choisi.

Les mesures effectuées sur goniomètre optique à deux cercles nous ont alors permis de constater que les monocristaux sont souvent allongés dans la

Tableau 17

Distances réticulaires d_{hkl} calculées et observées. Rayonnement CuK_α chambre de 180 mm de circonférence. Montage Seeman-Bohlin par transmission équipé d'un double monochromateur croisé. Les intensités ont été estimées visuellement.

h k l	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$	h k l	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$
1 1 1	4,8195	4,819	ff	2 4 0	1,8116	1,811	f
0 2 2	3,9165	3,914	fff	1 3 3	1,8100	1,810	f
1 1 2	3,2978	3,299	fff	2 4 1	1,7650	1,765	fff
2 0 2	3,0670	3,062	FF	0 2 4	1,7496	1,748	mf
2 2 0	3,0568			5 1 2	1,7184	1,718	fff
2 2 1	2,8477	2,848	ff	2 2 4	1,6489	1,647	f
3 1 1	2,8251	2,820	ff	6 0 0	1,6438	1,643	ff
0 2 2	2,7619	2,762	ffff	4 2 3	1,6285	1,629	fff
4 0 0	2,4658	2,463	ff	0 4 3	1,5612	1,564	ffff
2 2 2	2,4097	2,407	f	1 3 4	1,5443	1,545	fff
3 1 2	2,3960	2,390	f	4 0 4	1,5335	1,535	ffff
1 3 1	2,3915			1 1 5	1,5176	1,520	ffff
0 2 3	2,1689	2,164	ff	5 3 2	1,4579	1,460	ffff
1 3 2	2,1141	2,114	ffff	3 5 1	1,3858	1,384	ffff
4 2 1	2,0134	2,012	ff	5 1 4	1,3681	1,369	ffff
3 1 3	1,9777	1,975	mf	5 3 3	1,3460	1,350	ffff
3 3 1	1,9722						
0 0 4	1,9582	1,957	mf				
0 4 0	1,9477	1,946	mf				
0 4 1	1,8902	1,891	mf				
1 1 4	1,8649	1,864	mf				
5 1 1	1,8577	1,860	mf				
4 2 2	1,8394	1,841	F				
2 0 4	1,8200	1,820	ff				

direction de l'axe cristallographique b. Les formes relevées sont reportées dans le tableau 18. Les angles ϕ et ρ caractérisent respectivement l'azimut et l'inclinaison des pôles des faces du monocristal.

Tableau 18

Formes (hkl)	ϕ	ρ
1 0 0	164°10'	90°
1 0 1	111°	90°
1 0 2	95°25'	90°
0 0 1	74°31'	90°
3 1 1	141°40'	68°40'
2 1 0	164°10'	29°
1 1 1	111°10'	49°30'
1 1 2	95°18'	64°55'
0 1 1	74°30'	45°

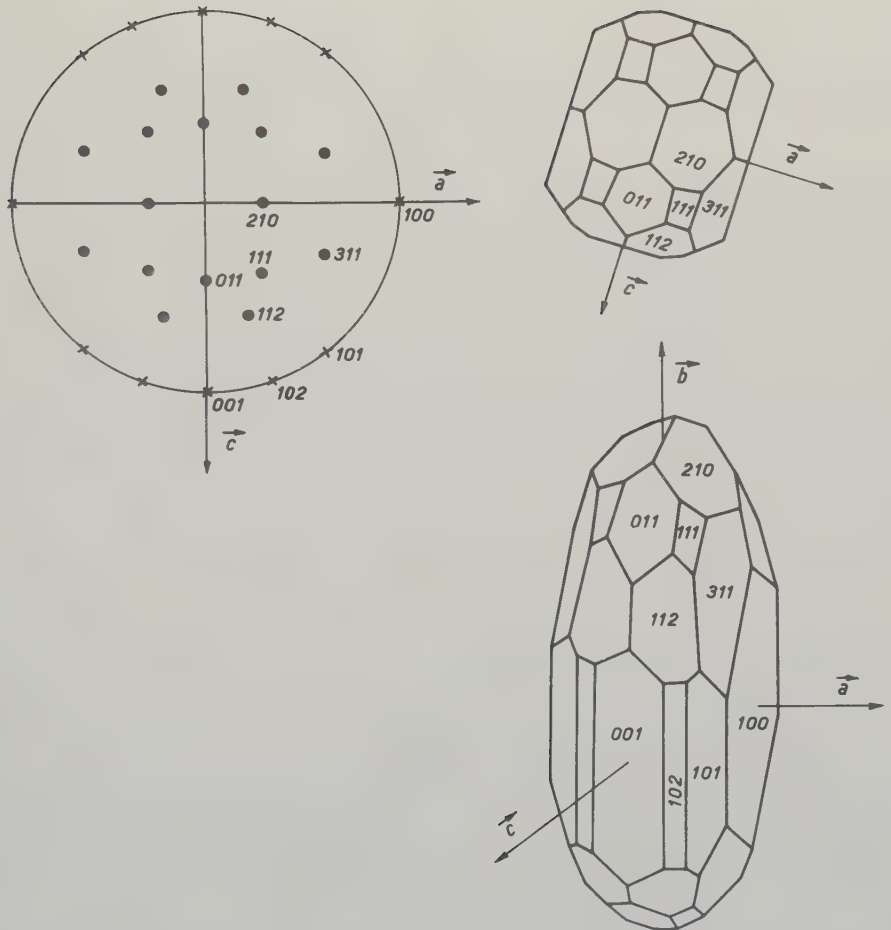
La figure 8 représente une vue frontale et oblique du monocristal, en projection orthographique, ainsi que son stéréogramme.

La présence de trois plans de symétrie perpendiculaires entr'eux apparaît clairement sur le stéréogramme, indiquant que la symétrie du cristal est l'holoèdrie du système orthorhombrique.

III.1.3 - Détermination du groupe d'espace

Les conditions de réflexion relevées sur les strates $k = 0, 1, 2$ du réseau réciproque enregistrées sur une chambre de Weissenberg et sur les strates $h = 0, 1, 2$ enregistrées sur une chambre de précession sont :

FIGURE 8



Stereogramme du monocristal et vues frontale et oblique en projection orthographique

sur hkl : $h + k = 2n$
 sur hko : $h = 2n, k = 2n$
 sur hol : $l = 2n, h = 2n$
 sur okl : $k = 2n$

Ces conditions correspondent à deux groupes d'espace possibles.

Pour l'un, l'apparition des taches de diffraction est régie par les lois suivantes :

sur hkl : $h + k = 2n$
 sur hol : $l = 2n$
 sur hko : $h = 2n$

ce qui correspond au groupe spatial Cmca - D_{2h}^{18} n° 64 des Tables Internationales de Cristallographie. Ce groupe est centrosymétrique avec 16 positions générales équivalentes par maille. La classe de symétrie d'orientation correspondante est l'holoèdrie du système orthorhombique.

L'autre groupe d'espace possible est celui pour lequel les réflexions apparaissent dans les conditions suivantes :

sur hkl : $h + k = 2n$
 sur hol : $l = 2n$
 sur hko : $k = 2n$

Ces lois conduisent au groupe spatial C2cb - C_{2v}^{17} n° 41 des Tables Internationales de Cristallographie ; groupe non centrosymétrique avec 8 positions générales équivalentes par maille. La classe de symétrie d'orientation correspondante est 2 mm, hémioèdrie pyramidale du système orthorhombique.

L'indétermination sur le groupe d'espace a été levée par l'étude de la morphologie du monocristal, exposée dans le paragraphe III.1.2 précédent.

Les mesures de densité par pycnométrie à l'hélium ont confirmé la valeur $d = 4,93 \text{ g/cm}^3$ déterminée par Sidorenko⁽⁷⁾. Le nombre de molécules de FeSi_2 par maille est de ce fait : $Z = 16$.

Le groupe Cmca, centrosymétrique, a donc été retenu. La structure résolue dans ce groupe confirmera cette hypothèse.

III.1.4 - Résumé

En définitive, la variété du disiliciure de fer, $\text{FeSi}_2\beta$, stable à basse température, cristallise dans l'holoédrie du système orthorhombique avec les caractéristiques cristallographiques suivantes :

$$a = 9,863 \pm 0,007 \text{ \AA}$$

$$b = 7,791 \pm 0,006 \text{ \AA}$$

$$c = 7,833 \pm 0,006 \text{ \AA}$$

$$V = 602 \text{ \AA}^3$$

$$Z = 16$$

$$d_{\text{mes.}} = 4,93 \text{ g/cm}^3 \quad d_{\text{calc.}} = 4,94 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Groupe de recouvrement Cmca (38).}$$

III.2 - ETUDE DE LA MACLE

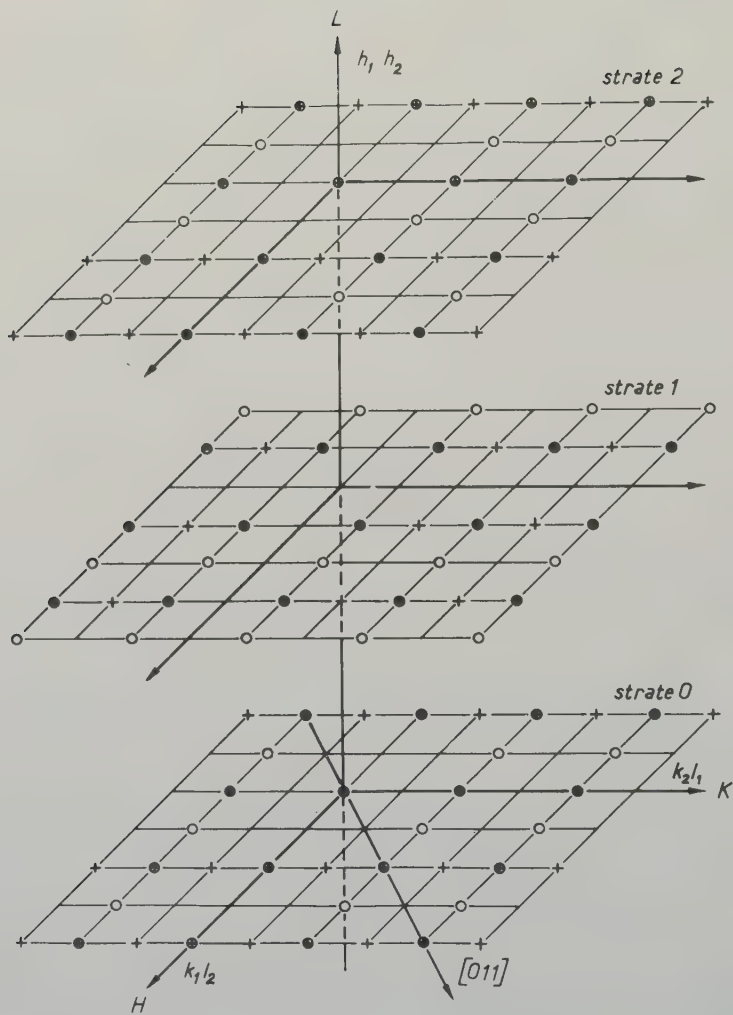
Il était intéressant de préciser la nature de la macle presque systématique des cristaux de $\text{FeSi}_2\beta$ préparés par réaction chimique de transport.

Les renseignements obtenus devaient en effet faciliter les recherches ultérieures de monocristaux.

III.2.1 - Etude aux rayons X

Le réseau réciproque des cristaux de $\text{FeSi}_2\beta$ laisse fréquemment apparaître une symétrie quaternaire parfaite. Les paramètres mesurés sont : $a = 7,81 \text{ \AA}$, $c = 9,86 \text{ \AA}$. Soient HKL les indices de Miller des réflexions du cristal de symétrie quadratique. On relève les extinctions systématiques suivantes :
(figure 9)

FIGURE 9



Réflexions relevées sur un cristal maillé

+ cristal 1 ; O cristal 2

sur (HKL) pour $L = 2n$ on a $K = 2n + 1$ et $H = 2n + 1$
pour $L = 2n + 1$ on a $K = 2n$ et $H = 2n$

sur (liOL) pour $L = 2n + 1$ extinction quel que soit H
pour $L = 2n$ on a $H = 2n + 1$

sur (OKL) pour $L = 2n + 1$ extinction quel que soit K
pour $L = 2n$ on a $K = 2n + 1$

Ces conditions ne correspondent à aucun groupe spatial donné, par contre elles traduisent l'existence d'une symétrie entre H et K . Cependant, cette symétrie est mise en défaut lorsqu'on examine attentivement des clichés de diffraction réalisés sur chambre de précession. Ceux-ci montrent un léger défaut d'alignement de certaines taches. Pour expliquer ces observations, il faut alors envisager l'existence d'une macle.

Cette hypothèse est, en effet, parfaitement plausible car la maille simple de FeSi_2 possède pour éléments de pseudo-symétrie la rangée $[011]$ et le plan (011) dus aux valeurs très proches des paramètres b et c (7,791 et 7,833 Å respectivement).

C'est donc une macle par pseudoméridrie ayant pour élément de macle, l'un des éléments de pseudo-symétrie de la maille simple ⁽³⁹⁾. L'obliquité calculée de la macle étant de l'ordre de 10° , la superposition des noeuds du réseau du cristal 1 sur ceux du réseau du cristal 2 est presque parfaite (a_1 sur a_2 , b_1 sur c_2 et c_1 sur b_2). L'élément de pseudo-symétrie, plan (011) , étant pratiquement situé à 45° des plans de symétrie (010) et (001) simule alors une symétrie plus élevée que celle du cristal avec apparition d'un axe quaternaire suivant a . Lorsque les deux individus de la macle sont également développés (cas très fréquent), on observe une symétrie quaternaire sur la position et l'intensité des taches de diffraction.

Si on désigne par h_1, k_1, l_1 et h_2, k_2, l_2 les indices de Miller des individus 1 et 2, la symétrie supplémentaire due à la macle apparaît entre les taches $(h_1 k_1 l_1)$ et $(h_2 k_2 l_2)$ (figure 9). Les conditions d'extinctions systématiques relevées ci-dessus avec une symétrie entre H et K conduisent à

superposer k_1 l_2 suivant H, k_2 l_1 suivant K et h_1 h_2 suivant L. Les lois entre les indices (h k l) régissant la présence de réflexions pour un seul cristal sont alors :

$$\begin{array}{lll} \text{sur hkl} & : & h + k = 2n \\ \text{sur hko} & : & h = 2n \quad (k = 2n) \\ \text{sur hol} & : & l = 2n \end{array}$$

réflexions que nous avons par ailleurs observées sur monocristal et qui correspondent bien au groupe d'espace $Cmca$.

L'hypothèse d'une macle par pseudoméridie avec le plan (011) ou la rangée [011] pour élément de macle, permet donc d'expliquer parfaitement les lois régissant la présence des taches de diffraction et l'apparition d'une symétrie quaternaire.

III.2.2 - Etude morphologique

L'observation au microscope et les mesures au goniomètre optique à deux cercles font apparaître deux types de faciès dans les cristaux :

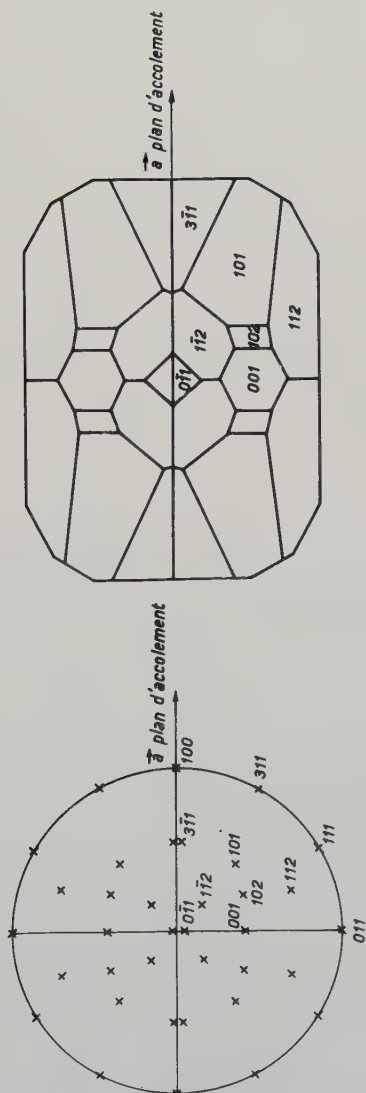
- comme nous l'avons déjà signalé, les monocristaux sont légèrement allongés dans la direction de l'axe $\underline{b}$.
- les cristaux maclés sont allongés dans la direction [011] avec le plan (011) pour plan d'accroissement.

Dans les deux cas, les formes présentes sont les mêmes (tableau 18).

La morphologie du monocristal nous a permis d'indexer les faces de chacun des individus de la macle.

La figure 10 montre la vue frontale et le stéréogramme du cristal maclé construits à partir des mesures goniométriques. Il ne nous a pas été possible de représenter la vue oblique du cristal maclé, par manque des données

FIGURE 10



Stereogramme de la macle et vue frontale en projection orthographique

ϕ et ρ des pôles des faces se situant sur le socle par lequel le cristal et la paroi de l'ampoule de transport sont accolés.

III.2.3 - Résumé

Les cristaux de $\text{FeSi}_2\beta$ présentent très souvent une macle par contact, par pseudoméridie, le plan (011) étant le plan d'accolement. La macle possède alors la pseudo-symétrie $4/m m m$.

La recherche de monocristaux de $\text{FeSi}_2\beta$ peut donc être guidée, lorsqu'ils sont bien développés, par leur morphologie. Sinon, une étude minutieuse des réflexions observées, indexation et intensités, permet de savoir si le cristal est ou non maculé⁽⁴⁰⁾.

III.3 - DETERMINATION DE LA STRUCTURE⁽⁴¹⁾

III.3.1 - Enregistrement du réseau réciproque

L'enregistrement des taches de diffraction a été réalisé avec le rayonnement K_α du molybdène ($\lambda = 0,70926 \text{ \AA}$), sur une chambre de Weissenberg, munie d'un dispositif d'intégration.

Nous avons enregistré, par la méthode des films multiples, 15 strates du réseau réciproque normales à l'axe $\underline{b}$, de $h0l$ à $h14l$, soit un angle d'équi-inclinaison $\underline{v}$ variant de 0° à $39^\circ 35'$.

III.3.2 - Mesure des intensités

Chaque tache de diffraction a été mesurée au maximum sur 9 films d'exposition différente, par une méthode optique, en la comparant à une échelle étalon d'intensités connues. Nous avons ainsi mesuré 569 réflexions.

La normalisation relative de ces mesures s'est faite en calculant de film à film, la somme des intensités comprises dans un domaine déterminé

qui dépend de l'étalon utilisé. Le coefficient de normalisation de film à film se calcule à l'aide de la relation :

$$q_{i+1, i} = \frac{\Sigma D_i}{\Sigma D_{i+1}}$$

où i représente le numéro du film et D_i la valeur de l'intensité de la tache du film i .

Pour chaque réflexion (hkl), les diverses valeurs sont ensuite amenées à l'échelle de la plus intense en les multipliant par le facteur de normalisation qui est le produit des coefficients $q_{i+1, i}$.

Nous obtenons ainsi pour chaque tache, une série de valeurs normalisées qui permet d'en calculer la moyenne. L'intensité normalisée de chaque tache de diffraction est ensuite corrigée des phénomènes de Lorentz, de polarisation et d'absorption (Annexe II).

Les différentes strates sont normalisées entre elles d'une manière approchée, à l'aide des réflexions de la strate réciproque principale, normale à la rangée directe [101], enregistrée sur une chambre de précession.

III.3.3 - Recherche de la structure à partir de la fonction de Patterson.

Pour déterminer la position des atomes dans la maille, nous avons utilisé la fonction de Patterson qui fait appel à la seule connaissance du carré des modules des facteurs de structure, c'est-à-dire aux intensités observées.

Cette fonction s'exprime par la série de Fourier :

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 e^{-2\pi i(hu + kv + lw)}$$

où v représente le volume de la maille, hkl, les indices de Miller du facteur de structure F .

Il nous paraît utile d'exposer le raisonnement qui a permis la détermination des coordonnées des atomes de fer.

$\text{FeSi}_2\beta$ appartient au groupe Cmca. Il en résulte une symétrie de Patterson Cmmm.

Des sections de la fonction de Patterson ont été effectuées normalement à ow , avec les bornes suivantes :

$$0 \leq u \leq \frac{1}{2} ; \quad 0 \leq v \leq \frac{1}{4} ; \quad 0 \leq w \leq \frac{1}{2}$$

ce qui correspond au $1/16^e$ du volume total de la maille. Les pas de progression sont :

$$u = 0,0125 ; \quad v = 0,0125 ; \quad w = 0,0250$$

soit pour la maille considérée :

$$0,1233 \text{ \AA} ; \quad 0,0974 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad 0,1958 \text{ \AA}$$

respectivement.

Toutes les caractéristiques de la maille peuvent être retrouvées en générant le contenu du $1/16^e$ de maille, à l'aide des opérateurs de symétrie du groupe Cmmm.

Avant de procéder à l'identification des pics interatomiques, il est nécessaire d'étudier la répartition des pics correspondant à un seul atome indépendant, placé en position générale, et à ses équivalents obtenus par les opérateurs de symétrie du groupe Cmca. Les 16 atomes équivalents sont représentés sur la figure 11. Ces atomes donneront naissance à $n(n-1)$ pics interatomiques de Patterson, origine exclue, c'est-à-dire 240 pics par maille. Comme on peut se limiter au $1/16^e$ de maille, c'est 15 pics qui prendront naissance à partir des vecteurs interatomiques d'un seul atome. La figure 12 montre les pics correspondant à la distribution atomique de la figure 11. Leurs coordonnées sont reportées dans le tableau 19. Leur multiplicité réelle dépend de

leur position par rapport aux éléments de symétrie du groupe Cmmm. Seul le pic théorique [3] a une multiplicité réelle non modifiée.

Tableau 19

Coordonnées des vecteurs interatomiques dans l'unité asymétrique du groupe Cmmm, correspondant à un atome en position générale dans le groupe Cmca

N°	u	v	w
1	0	2 y	2 z
2	2 x	0	0
3	2 x	2 y	2 z
4	$\frac{1}{2} - 2 x$	0	$\frac{1}{2} - 2 z$
5	$\frac{1}{2} - 2 x$	2 y	$\frac{1}{2}$
6	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2} - 2 z$
7	$\frac{1}{2}$	2 y	$\frac{1}{2}$

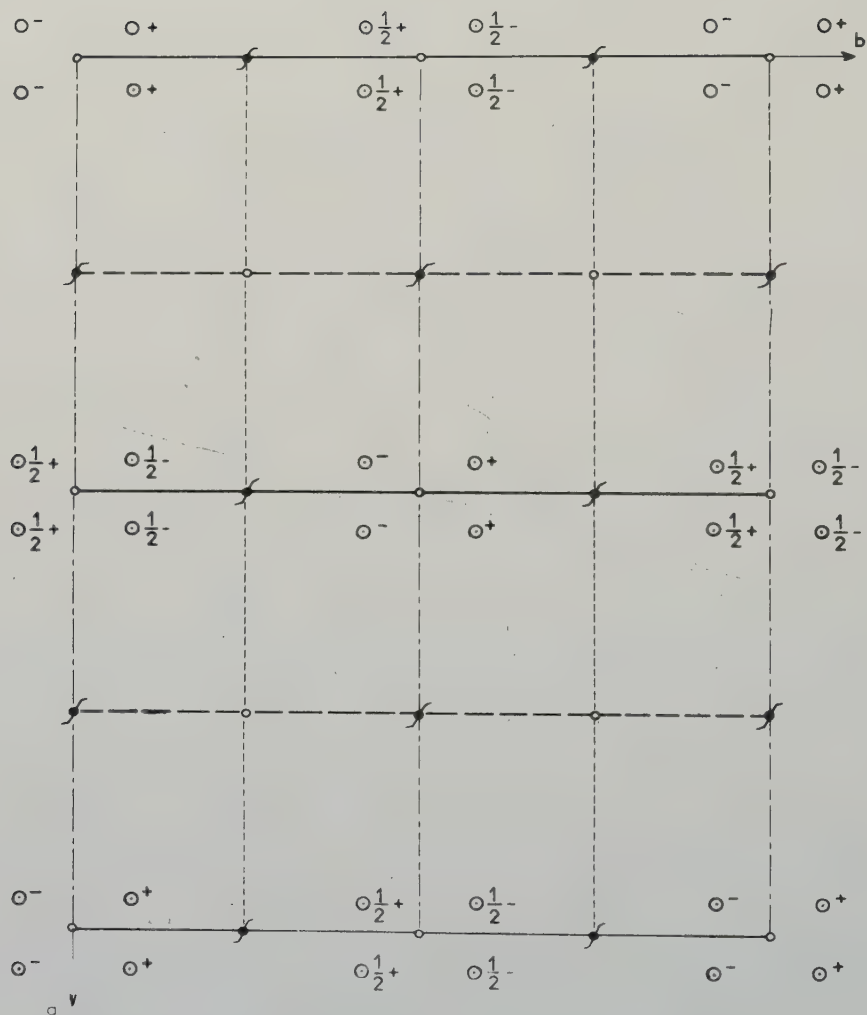
Pour tous les pics importants présents dans les synthèses de Patterson, les maxima ont été déterminés en traçant les courbes dans les trois directions des axes $\vec{u}$, $\vec{v}$, $\vec{w}$. Le tableau 20 donne leurs coordonnées en fraction de maille et leurs poids (l'origine vaut 1000).

C'est parmi ces pics que doivent se trouver les pics interatomiques Fe-Fe.

Les pics théoriques de type [2] et [4] sont faciles à repérer car ils ont une coordonnée en $2 x$ et $\frac{1}{2} - 2 x$. Ils correspondent dans le tableau 20 aux pics [I] et [VII] et représentent le même atome pour lequel

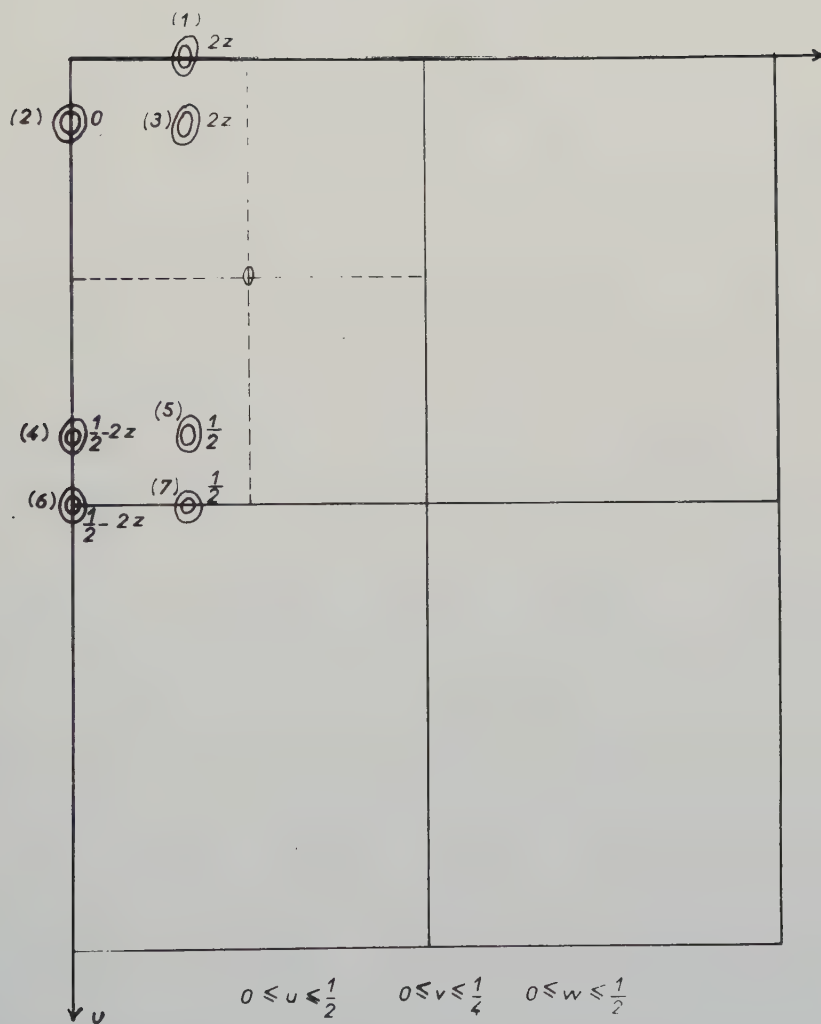
$$x = 0,2137$$

FIGURE 11



Représentation des 16 atomes équivalents obtenue à partir d'un seul atome indépendant placé en position générale grâce aux opérateurs de symétrie du groupe $Cmca$.

FIGURE 12



Pics interatomiques théoriques correspondant à la distribution atomique de la figure 11

Tableau 20

Coordonnées des pics les plus importants de la fonction de Patterson relevés dans le $1/16^{\text{e}}$ du volume de la maille (l'origine est normée à 1000).

N°	u	v	w	poids
I	0,4275	0	0	208
II	0,2509	0	0	148
III	$\frac{1}{2}$	0	0,1312	150
IV	0,2138	0,1937	0,1875	168
V	0,2825	0,1912	0,3125	160
VI	0	0,1062	$\frac{1}{2}$	167
VII	0,0725	0	$\frac{1}{2}$	207
VIII	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	344

Le pic [VII] permet alors de calculer z :

$$\frac{1}{2} - 2z = \frac{1}{2} \quad \text{d'où} \quad z = 0$$

Les coordonnées de cet atome sont donc :

$$0,2137 \quad ; \quad y \quad ; \quad 0$$

Pour obtenir la coordonnée y , il faut faire appel à des pics de type [1], [3], [5] et [7]. Les pics les plus sélectifs sont [3] et [5] qui sont en $2x$ et $\frac{1}{2} - 2x$, coordonnées déjà connues. Or aucun pic, exceptés [I] et [VII] ne se rencontre en :

$$\text{a) } 0,42750 \qquad \text{b) } 0,07250$$

$$2y \qquad 2y$$

$$0 \qquad 1/2$$

Il faut par conséquent supposer que y possède une valeur particulière, ce qui conduit à placer l'atome cherché en position spéciale. Choisissons par exemple $y = 0$ (atome sur un axe binaire parallèle à ox, ce qui correspond au site 8d). On a alors :

$$x = 1,2137 \quad ; \quad y = 0 \quad ; \quad z = 0$$

et les pics interatomiques théoriques seront ceux indiqués dans le tableau 21.

Tableau 21

N°	u	v	w	Correspondance des pics
1	0	0	0	origine
2	0,4275	0	0	[I] réel
3	0,4275	0	0	confondu avec [I] réel
4	0,0725	0	$\frac{1}{2}$	[VII] réel
5	0,0725	0	$\frac{1}{2}$	confondu avec [VII] réel
6	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	[VIII] réel
7	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	confondu avec [VIII] réel

On explique donc ainsi trois pics de la fonction de Patterson. En conclusion, un atome de fer se trouve sûrement sur un axe binaire en

$$x = 0,2137 \quad ; \quad y = 0 \quad ; \quad z = 0$$

Comme il n'y a que 16 atomes de fer par maille, d'après la densité, il s'en suit que le reste des atomes de fer est également placé en position spéciale et c'est là le premier point important.

Les positions possibles sont :

$$\begin{aligned}
& [0, 0, 0 ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0] + 8e \text{ (2)} : \frac{1}{4}, y, \frac{1}{4} ; \frac{3}{4}, \bar{y}, \frac{3}{4} ; \frac{3}{4}, y, \frac{1}{4} ; \frac{1}{4}, \bar{y}, \frac{3}{4} \\
& " + 8f \text{ (m)} : 0, y, z ; 0, \bar{y}, \bar{z} ; \frac{1}{2}, y, \frac{1}{2} - z ; \frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z \\
& " + 8c \text{ (1)} : \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0 ; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0 ; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} ; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2} \\
& " + 4b \text{ (}\frac{2}{m}\text{)} : \frac{1}{2}, 0, 0 ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \\
& " + 4a \text{ (}\frac{2}{m}\text{)} : 0, 0, 0 ; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}
\end{aligned}$$

Etude des hypothèses

1 - La position 8c où le fer se trouve sur un centre de symétrie est impossible car $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0$ et $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0$ donnent des pics interatomiques Fe-Fe avec les coordonnées $u = 0, v = 1/2$ et $w = 0$ qui n'existent pas dans la fonction de Patterson.

2 - Si l'on utilise les positions (4b), on doit simultanément remplir (4a) de façon à placer 8 atomes de fer, qui donneront avec les 8 premiers déjà placés 16 atomes de fer au total. Or (4a) et (4b) ne peuvent pas être retenus car ces positions génèrent des distances interatomiques inexistantes dans la fonction de Patterson. En effet, les positions $\frac{1}{2}, 0, 0$ dans (4b) et $0, 0, 0$ dans (4a) conduisent aux coordonnées $u = \frac{1}{2}, v = 0$ et $w = 0$, absentes dans la fonction.

3 - L'hypothèse (8e) ne convient pas car elle donne également naissance à des pics $u = \frac{1}{2}, v = 0$ et $w = 0$ par exemple entre $\frac{1}{4}, y, \frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}, y, \frac{1}{4}$.

4 - Il ne subsiste plus que l'hypothèse (8f) qui consiste à placer le 2ème atome de fer dans le miroir m. Dans ces conditions x ne peut être égal qu'à 0 ou $\frac{1}{2}$. Les pics théoriques qui en résultent se réduisent à

$$\begin{aligned}
(1) \quad u &= 0 & v &= 2y & w &= 2z \\
(2) \quad u &= \frac{1}{2} & v &= 0 & w &= \frac{1}{2} - 2z \\
(3) \quad u &= \frac{1}{2} & v &= 2y & w &= \frac{1}{2}
\end{aligned}$$

Le pic (2) permet aisément de déterminer z . Il correspond au pic [III] réel de poids (150), avec les coordonnées suivantes :

$$u = \frac{1}{2} \quad v = 0 \quad w = \frac{1}{2} - 2z = 0,13125$$

d'où $z = 0,1844$

Pour déterminer y , nous avons utilisé le pic (3) : $[\frac{1}{2}, 2y, \frac{1}{2}]$. Ce pic correspond au pic réel [VI] de poids (167) dont les coordonnées sont :

$$u = 0 \quad v = 0,10625 \quad w = \frac{1}{2}$$

En lui imposant la translation $C(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ il devient :

$$u = \frac{1}{2} \quad v = 0,60625 \quad w = \frac{1}{2}$$

on en déduit

$$y = 0,3032$$

Par conséquent les coordonnées du second atome de fer sont :

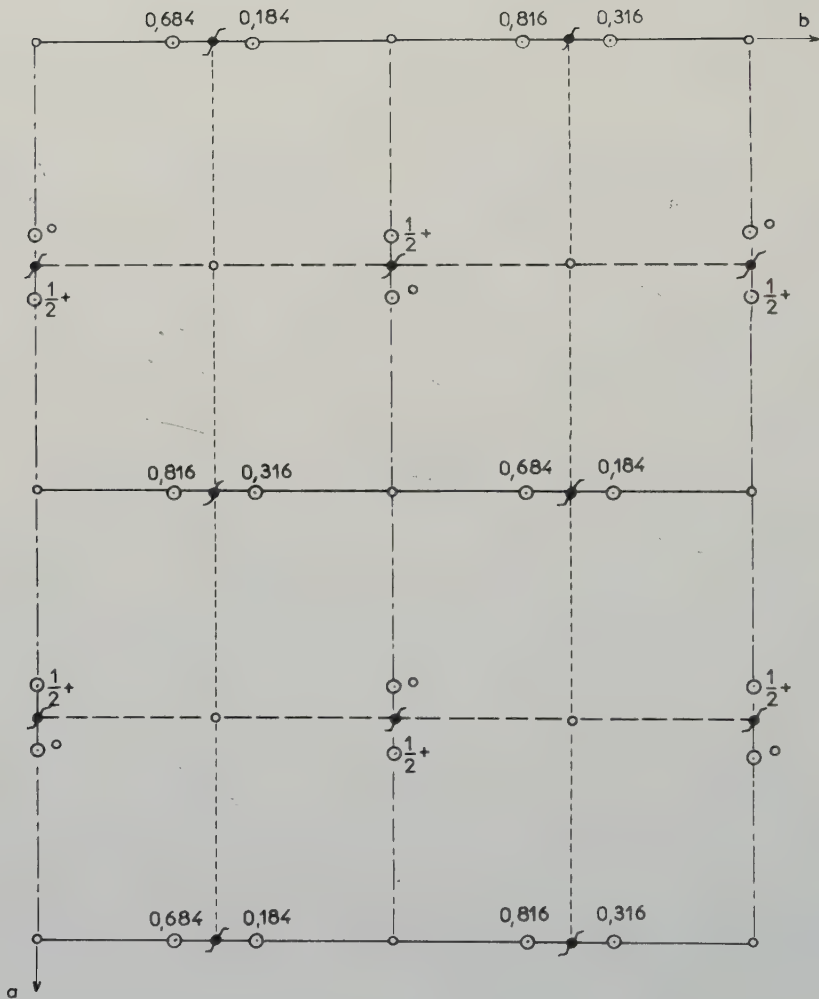
$$x = 0 \text{ (ou } \frac{1}{2}) \quad y = 0,3032 \quad \text{et} \quad w = 0,1844$$

(choisir $x = 0$ ou $\frac{1}{2}$ revient à translater l'origine de la maille de $\frac{1}{2}$ suivant x).

Nous avons donc maintenant les positions des 2 atomes de fer qui sont tous les deux en positions spéciales. Les figures 13 et 14 représentent cette structure avec l'origine de la maille en 0 et $\frac{1}{2}$ respectivement.

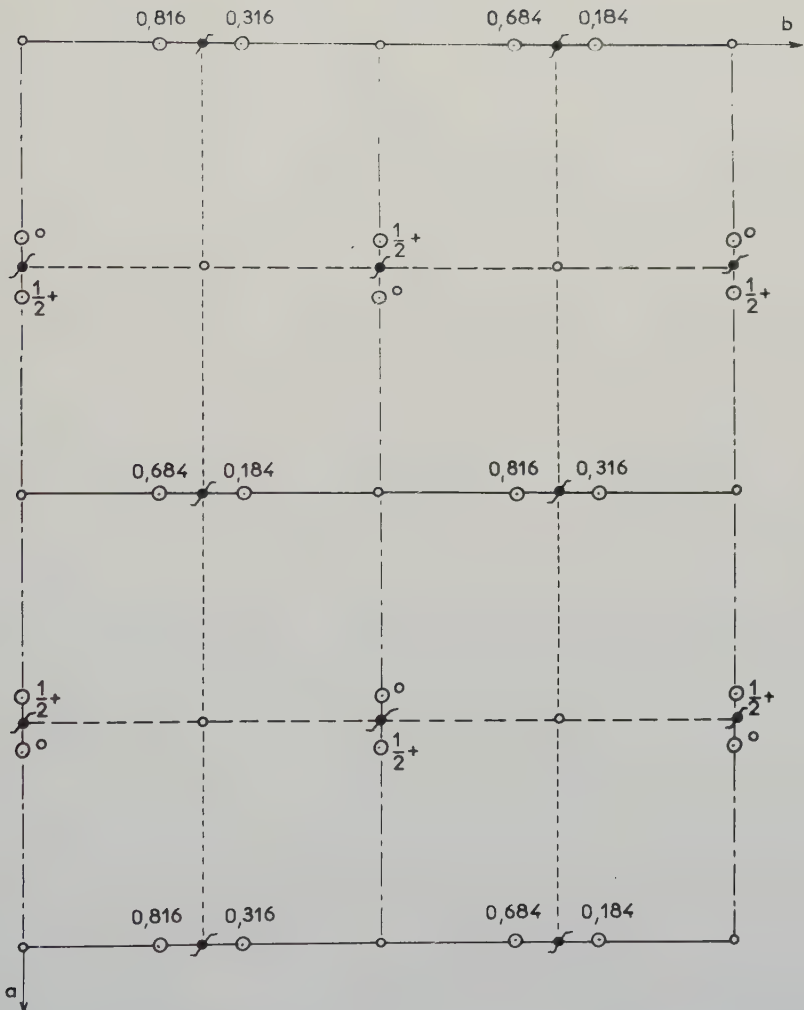
A partir de ces figures, il est possible de reconstituer les traits essentiels de la fonction de Patterson (figure 15). On voit que l'hypothèse de structure que nous avons déduite rend bien compte de tous les pics réels de la fonction.

FIGURE 13



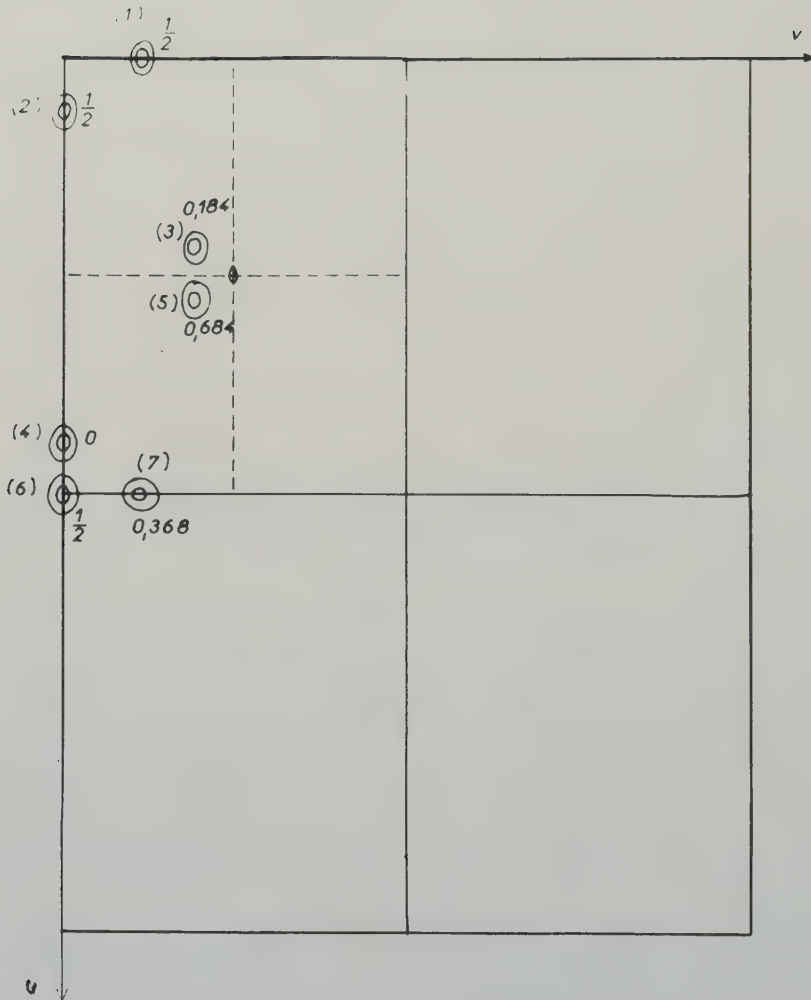
Structure partielle avec les deux atomes de fer en positions spéciales : origine de la maille en 0.

FIGURE 14



Structure partielle avec les deux atomes de fer en positions spéciales : origine de la maille en $1/2$.

FIGURE 15



Distribution de Patterson théorique dans l'unité asymétrique, correspondant à la structure partielle de la figure 14.

III.3.4 - Affinement des positions atomiques

L'affinement de la position des atomes de fer a été réalisé par une méthode de moindres carrés. Cet affinement a été contrôlé par les deux grandeurs suivantes :

- le facteur résiduel R défini par la relation :

$$R = \frac{\sum_{hkl} |\Delta_{hkl}|}{\sum_{hkl} |K F_o|}$$

- La somme des carrés des différences

$$U = \sum_{hkl} (\Delta_{hkl})^2 = \sum_{hkl} \left[K |F_o| - |F_c| \right]^2$$

avec

F_o facteur de structure observé

F_c facteur de structure calculé

K facteur de normalisation

Les coordonnées approchées des deux atomes de fer situés dans l'unité asymétrique ont permis de calculer les facteurs de structure. Le facteur résiduel s'est abaissé à $R = 0,48$ après 10 itérations. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 22.

Tableau 22

	x	y	z
Fe _I	0,2150	0,0000	0,0000
Fe _{II}	0,5000	0,2980	0,1874

Des sections de la densité électronique ont été calculées et ont permis de déterminer les coordonnées approchées de deux atomes de silicium indépendants, situés en position générale. L'affinement des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermiques isotropes et individuels de l'ensemble du motif, a conduit au facteur résiduel $R = 0,043$.

Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux fournis par les Tables Internationales de Cristallographie pour les éléments Fe° et Si° .

La cohérence entre les divers facteurs d'agitation thermique montre que le siliciure $\text{FeSi}_{2\beta}$ a une composition stoechiométrique.

Le tableau 23 donne les valeurs des coordonnées fractionnaires des quatre atomes indépendants, avec leurs écarts types et les facteurs d'agitation thermique correspondants.

Tableau 23

Positions des quatre atomes indépendants, facteurs d'agitation thermique et déviations standards ; $R = 0,043$

x		$\sigma_x (10^4)$	y	$\sigma_y (10^4)$	z	$\sigma_z (10^4)$	$B (\text{\AA}^2)$	$\sigma_B (\text{\AA}^2) 10^4$
Fe_I	0,2146	2	0,0000	0	0,0000	0	0,1154	64
Fe_{II}	0,5000	0	0,3086	2	0,1851	2	0,1342	76
Si_I	0,1282	2	0,2746	3	0,0512	4	0,3014	156
Si_{II}	0,3727	2	0,0450	3	0,2261	3	0,3828	200

A partir des coordonnées des atomes de l'unité asymétrique, nous avons calculé les distances interatomiques ainsi que leurs déviations standards, après avoir généré les positions équivalentes (tableau 24).

Les figures 16, 17, 18 représentent les projections de la structure sur les plans (001), (010) et (100) respectivement.

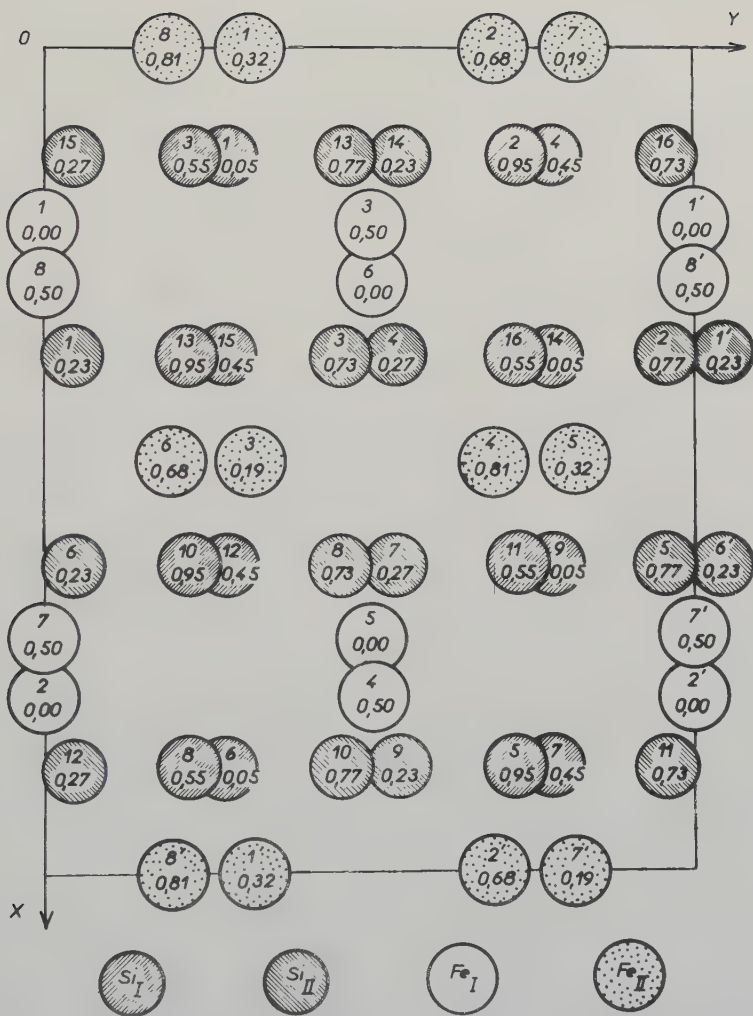
Tableau 24

Coordonnées des atomes équivalents

	x	y	z	σx	σy	σz
Fe _{I-1}	0.21465	0.00000	0.00000	0.00019	0.00000	0.00000
Fe _{I-2}	0.78535	0.00000	0.00000	0.00019	0.00000	0.00000
Fe _{I-3}	0.21465	0.50000	0.50000	0.00019	0.00000	0.00000
Fe _{I-4}	0.78535	0.50000	0.50000	0.00019	0.00000	0.00000
Fe _{I-5}	0.71465	0.50000	0.00000	0.00019	0.00000	0.00000
Fe _{I-6}	0.28535	0.50000	0.00000	0.00019	0.00000	0.00000
Fe _{I-7}	0.71465	0.00000	0.50000	0.00019	0.00000	0.00000
Fe _{I-8}	0.28535	0.00000	0.50000	0.00019	0.00000	0.00000
Fe _{II-1}	0.00000	0.30861	0.31504	0.00000	0.00015	0.00023
Fe _{II-2}	0.00000	0.69139	0.68496	0.00000	0.00015	0.00023
Fe _{II-3}	0.50000	0.30861	0.18496	0.00000	0.00015	0.00023
Fe _{II-4}	0.50000	0.69139	0.81504	0.00000	0.00015	0.00023
Fe _{II-5}	0.50000	0.80861	0.31504	0.00000	0.00015	0.00023
Fe _{II-6}	0.50000	0.19139	0.68496	0.00000	0.00015	0.00023
Fe _{II-7}	0.00000	0.80861	0.18496	0.00000	0.00015	0.00023
Fe _{II-8}	0.00000	0.19139	0.81504	0.00000	0.00015	0.00023
Si _{I-1}	0.12823	0.27465	0.05120	0.00019	0.00025	0.00043
Si _{I-2}	0.12823	0.72535	0.94880	0.00019	0.00025	0.00043
Si _{I-3}	0.12823	0.22535	0.55120	0.00019	0.00025	0.00043
Si _{I-4}	0.12823	0.77465	0.44880	0.00019	0.00025	0.00043
Si _{I-5}	0.87177	0.72535	0.94880	0.00019	0.00025	0.00043

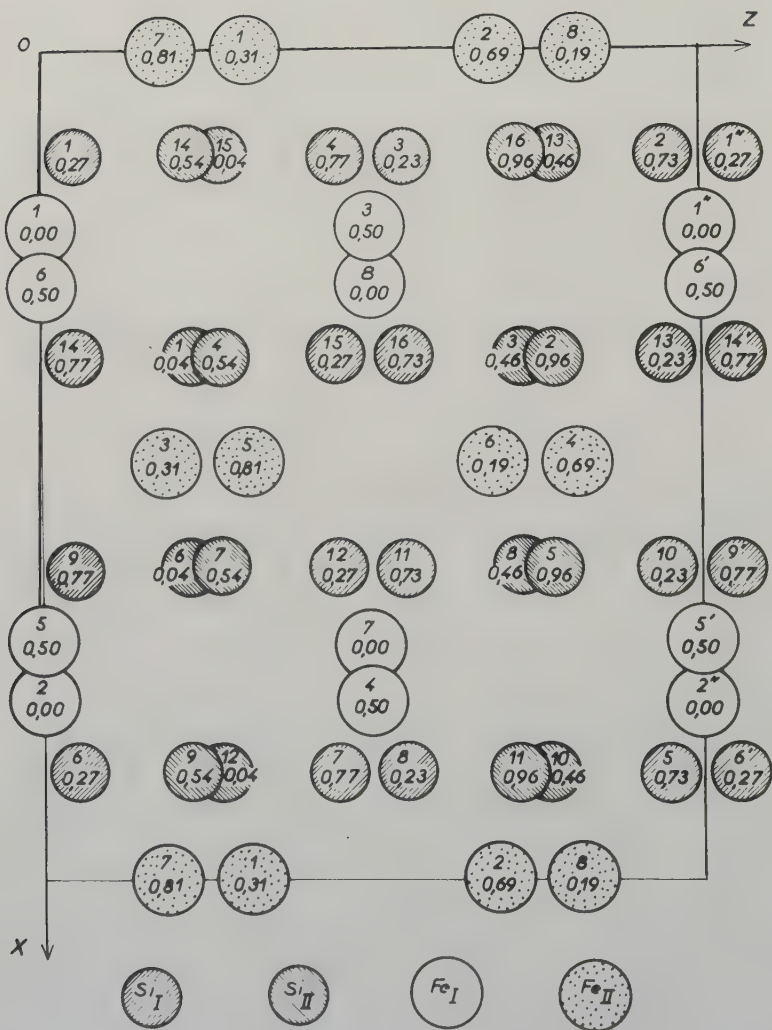
	x	y	z	σ_x	σ_y	σ_z
Si _{I-6}	0.87177	0.27465	0.05120	0.00019	0.00025	0.00043
Si _{I-7}	0.87177	0.77465	0.44880	0.00019	0.00025	0.00043
Si _{I-8}	0.87177	0.22535	0.55120	0.00019	0.00025	0.00043
Si _{I-9}	0.62823	0.77465	0.05120	0.00019	0.00025	0.00043
Si _{I-10}	0.62823	0.22535	0.94880	0.00019	0.00025	0.00043
Si _{I-11}	0.62823	0.72535	0.55120	0.00019	0.00025	0.00043
Si _{I-12}	0.62823	0.27465	0.44880	0.00019	0.00025	0.00043
Si _{I-13}	0.37177	0.22535	0.94880	0.00019	0.00025	0.00043
Si _{I-14}	0.37177	0.77465	0.05120	0.00019	0.00025	0.00043
Si _{I-15}	0.37177	0.27465	0.44880	0.00019	0.00025	0.00043
Si _{I-16}	0.37177	0.72535	0.55120	0.00019	0.00025	0.00043
Si _{II-1}	0.37271	0.04499	0.22608	0.00020	0.00028	0.00031
Si _{II-2}	0.37271	0.95501	0.77392	0.00020	0.00028	0.00031
Si _{II-3}	0.37272	0.45501	0.72608	0.00020	0.00028	0.00031
Si _{II-4}	0.37271	0.54499	0.27392	0.00020	0.00028	0.00031
Si _{II-5}	0.62729	0.95501	0.77392	0.00020	0.00028	0.00031
Si _{II-6}	0.62729	0.04499	0.22608	0.00020	0.00028	0.00031
Si _{II-7}	0.62729	0.54499	0.27392	0.00020	0.00028	0.00031
Si _{II-8}	0.62729	0.45501	0.72608	0.00020	0.00028	0.00031
Si _{II-9}	0.87271	0.54499	0.22608	0.00020	0.00028	0.00031
Si _{II-10}	0.87271	0.45501	0.77392	0.00020	0.00028	0.00031
Si _{II-11}	0.87271	0.95501	0.72608	0.00020	0.00028	0.00031
Si _{II-12}	0.87271	0.04499	0.27392	0.00020	0.00028	0.00031
Si _{II-13}	0.12729	0.45501	0.77392	0.00020	0.00028	0.00031
Si _{II-14}	0.12729	0.54499	0.22608	0.00020	0.00028	0.00031
Si _{II-15}	0.12729	0.04499	0.27392	0.00020	0.00028	0.00031
Si _{II-16}	0.12729	0.95501	0.72608	0.00020	0.00028	0.00031

FIGURE 16



Projection de la structure sur le plan (001)

FIGURE 17



Projection de la structure sur le plan (010)

Figure 1 is a schematic diagram of a 3D lattice structure, likely representing a crystal lattice. The lattice is defined by three axes: X, Y, and Z. The Z-axis is vertical, the Y-axis is horizontal to the right, and the X-axis is indicated by a small '0' at the origin. The lattice consists of a grid of circles. Some circles are shaded with diagonal lines, some with a stippled pattern, and some are empty. These circles are labeled with coordinates (x, y, z) and atom types. The legend at the bottom identifies the symbols: Si_I (diagonal lines), Si_{II} (stippled), Fe_I (empty), and Fe_{II} (stippled). The diagram shows a complex arrangement of these atoms within the lattice, with labels such as $15''_{0,13}$, $12''_{0,87}$, $1''_{0,37}$, $6''_{0,63}$, $3''_{0,50}$, $4'_{0,37}$, $7'_{0,63}$, $14'_{0,13}$, $9'_{0,87}$, $15'''_{0,13}$, $12'''_{0,87}$, $1'''_{0,37}$, $6'''_{0,63}$, $1''_{0,21}$, $2''_{0,79}$, $1'_{0,13}$, $6'_{0,87}$, $6'_{0,29}$, $5'_{0,71}$, $14'_{0,37}$, $9'_{0,63}$, $1'''_{0,21}$, $2'''_{0,79}$, $1'_{0,13}$, $6'_{0,87}$, $13'_{0,37}$, $10'_{0,63}$, $8_{0,00}$, $8'_{1,00}$, $13_{0,13}$, $10_{0,87}$, $3_{0,37}$, $8_{0,63}$, $4_{0,50}$, $2_{0,00}$, $2'_{1,00}$, $2_{0,37}$, $5_{0,63}$, $16_{0,13}$, $11_{0,87}$, $8'_{0,29}$, $7'_{0,71}$, $3'_{0,13}$, $8'_{0,87}$, $15'_{0,37}$, $12'_{0,63}$, $1'_{0,00}$, $1'_{1,00}$, $4'_{0,37}$, $7'_{0,63}$, $14'_{0,13}$, $9'_{0,87}$, $5_{0,50}$, $7_{0,00}$, $7'_{1,00}$, $15'_{0,13}$, $12'_{0,87}$, $1'_{0,37}$, $6'_{0,63}$, $3'_{0,50}$, $1'_{0,13}$, $6'_{0,87}$, $1_{0,21}$, $2_{0,79}$, $13'_{0,37}$, $10'_{0,63}$, $6_{0,29}$, $5_{0,71}$, $14_{0,37}$, $9_{0,63}$, $1'_{0,21}$, $2'_{0,79}$, $13'_{0,37}$, $10'_{0,63}$.

Projection de la structure sur le plan (100)

III.4 - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

III.4.1 - Coordination des atomes de fer

Chaque type d'atome de fer se trouve dans un cube déformé dont les sommets sont occupés par 4 atomes de Si_I et 4 atomes de Si_{II} , situés dans des plans approximativement perpendiculaires. Les directions des arêtes de ces cubes sont : $[100]$, $[011]$ et $[0\bar{1}1]$.

Pour le fer de type I : Fe_I , les distances $\text{Fe}_I - \text{Si}$ sont comprises entre 2,33 et 2,39 Å et les angles $\text{Si} - \text{Fe}_I - \text{Si}$, entre 60° et $99^\circ 50'$ (les deux Si appartenant à la même arête du cube) (tableau 25). La figure 19 (niveau suivant Ox compris entre 0,63 et 0,87) représente cette disposition des atomes Fe_I .

Pour le fer de type II : Fe_{II} , les distances $\text{Fe}_{II} - \text{Si}$ sont comprises entre 2,33 et 2,44 Å et les angles valentiels $\text{Si} - \text{Fe}_{II} - \text{Si}$, entre 61° et $99^\circ 50'$ (tableau 26). La figure 20 (niveau suivant Ox compris entre 0,37 et 0,63), montre la disposition des atomes Fe_{II} dans les cubes de silicium.

Les distances entre les atomes de fer proches voisins sont comprises entre 2,96 et 4,05 Å (tableau 27).

Cette structure correspond à une structure de type fluorine, déformée, les atomes de silicium se substituant au fluor et ceux de fer au calcium. Les directions $[100]$, $[010]$ et $[001]$ de la structure fluorine correspondent dans celle de FeSi_2 à $[100]$, $[011]$ et $[0\bar{1}1]$ respectivement.

III.4.2 - Coordination des atomes de silicium

Chaque type d'atomes de silicium, comme dans une structure fluorine, se trouve dans un tétraèdre presque régulier dont les sommets sont occupés par 2 Fe_I et 2 Fe_{II} . La déformation du réseau est assez sensible sur les angles dans

Tableau 25

Distances Fe_I-Si et angles valentielsDistances Fe_I - Si

Fe _{I-4} - Si _{I-7}	=	2,3380 ± 0,0021 Å
Fe _{I-4} - Si _{I-11}	=	2,3759 ± 0,0023 Å
Fe _{I-4} - Si _{I-12}	=	2,3759 ± 0,0023 Å
Fe _{I-4} - Si _{I-8}	=	2,3380 ± 0,0021 Å
Fe _{I-4} - Si _{II-9}	=	2,3386 ± 0,0025 Å
Fe _{I-4} - Si _{II-7}	=	2,3852 ± 0,0026 Å
Fe _{I-4} - Si _{II-8}	=	2,3852 ± 0,0026 Å
Fe _{I-4} - Si _{II-10}	=	2,3386 ± 0,0025 Å

Angles valentiels

Si _{I-7} - Fe _{I-4} - Si _{I-11}	=	65°82
Si _{I-7} - Fe _{I-4} - Si _{II-9}	=	64°60
Si _{I-7} - Fe _{I-4} - Si _{II-10}	=	99°22
Si _{II-8} - Fe _{I-4} - Si _{I-11}	=	63°70
Si _{II-8} - Fe _{I-4} - Si _{I-12}	=	65°82
Si _{II-8} - Fe _{I-4} - Si _{II-10}	=	62°46
Si _{I-8} - Fe _{I-4} - Si _{II-10}	=	64°60
Si _{I-8} - Fe _{I-4} - Si _{II-9}	=	99°22
Si _{I-8} - Fe _{I-4} - Si _{I-12}	=	65°82
Si _{II-7} - Fe _{I-4} - Si _{I-12}	=	63°70
Si _{II-7} - Fe _{I-4} - Si _{I-11}	=	65°82
Si _{II-7} - Fe _{I-4} - Si _{II-9}	=	62°46

Tableau 26

Distance Fe_{II}-Si et angles valentielsDistances Fe_{II} - Si

Fe _{II-5} - Si _{II-6'}	=	2,3352 ± 0,0024 Å
Fe _{II-5} - Si _{II-1'}	=	2,3352 ± 0,0024 Å
Fe _{II-5} - Si _{II-7}	=	2,4286 ± 0,0024 Å
Fe _{II-5} - Si _{II-4}	=	2,4286 ± 0,0024 Å
Fe _{II-5} - Si _{I-11}	=	2,3329 ± 0,0033 Å
Fe _{II-5} - Si _{I-9}	=	2,4373 ± 0,0034 Å
Fe _{II-5} - Si _{I-16}	=	2,3329 ± 0,0033 Å
Fe _{II-5} - Si _{I-14}	=	2,4373 ± 0,0034 Å

Angles valentiels

Si _{I-9} - Fe _{II-5} - Si _{I-14}	=	62°52
Si _{I-9} - Fe _{II-5} - Si _{II-7}	=	61°80
Si _{I-9} - Fe _{II-5} - Si _{II-6'}	=	63°49
Si _{I-11} - Fe _{II-5} - Si _{I-16}	=	65°66
Si _{I-11} - Fe _{II-5} - Si _{II-7}	=	65°78
Si _{I-11} - Fe _{II-5} - Si _{II-6'}	=	99°46
Si _{II-4} - Fe _{II-5} - Si _{II-7}	=	62°25
Si _{II-4} - Fe _{II-5} - Si _{I-16}	=	65°78
Si _{II-4} - Fe _{II-5} - Si _{I-14}	=	61°80
Si _{II-1'} - Fe _{II-5} - Si _{II-6'}	=	65°04
Si _{II-1'} - Fe _{II-5} - Si _{I-14}	=	63°49
Si _{II-1'} - Fe _{II-5} - Si _{I-16}	=	99°46

le tétraèdre d'atomes de fer, ceux-ci sont compris entre $78^{\circ}80$ et $117^{\circ}20$. Les tableaux 28 et 29 montrent la coordination de l'atome de silicium et donnent les distances avec les six atomes de silicium premiers voisins.

On remarque aussi que les cubes de silicium entourant Fe_I , placé sur l'axe hélicoïdal, sont plus déformés que ceux des atomes Fe_{II} , placés dans le miroir m (tableaux 30 et 31). Les cubes de silicium vides sont aussi de deux types : ceux alternant avec les cubes contenant Fe_I sont assez déformés (tableau 32) alors que ceux qui alternent avec les cubes contenant Fe_{II} sont plus réguliers (tableau 33). Les figures 19 et 20 montrent bien cette disposition.

Tableau 27

Distances Fe - Fe dans la maille

$\text{Fe}_{I-4} - \text{Fe}_{II-2'}$	$= 2,9672 \pm 0,0017$	$\overset{\circ}{\text{A}}$
$\text{Fe}_{I-4} - \text{Fe}_{II-1'}$	$= 2,9672 \pm 0,0017$	$\overset{\circ}{\text{A}}$
$\text{Fe}_{I-4} - \text{Fe}_{I-7}$	$= 3,9574 \pm 0,0005$	$\overset{\circ}{\text{A}}$
$\text{Fe}_{I-4} - \text{Fe}_{I-7'}$	$= 3,9574 \pm 0,0005$	$\overset{\circ}{\text{A}}$
$\text{Fe}_{I-4} - \text{Fe}_{II-5}$	$= 3,9750 \pm 0,0016$	$\overset{\circ}{\text{A}}$
$\text{Fe}_{I-4} - \text{Fe}_{II-6}$	$= 3,9750 \pm 0,0016$	$\overset{\circ}{\text{A}}$
$\text{Fe}_{I-4} - \text{Fe}_{I-5}$	$= 3,9781 \pm 0,0005$	$\overset{\circ}{\text{A}}$
$\text{Fe}_{I-4} - \text{Fe}_{I-5'}$	$= 3,9781 \pm 0,0005$	$\overset{\circ}{\text{A}}$
$\text{Fe}_{I-4} - \text{Fe}_{II-3}$	$= 4,0291 \pm 0,0018$	$\overset{\circ}{\text{A}}$
$\text{Fe}_{I-4} - \text{Fe}_{II-4}$	$= 4,0291 \pm 0,0018$	$\overset{\circ}{\text{A}}$
$\text{Fe}_{I-4} - \text{Fe}_{II-7'}$	$= 4,0438 \pm 0,0022$	$\overset{\circ}{\text{A}}$
$\text{Fe}_{I-4} - \text{Fe}_{II-8'}$	$= 4,0438 \pm 0,0022$	$\overset{\circ}{\text{A}}$

Tableau 28

Coordination de l'atome de silicium de
type I

Distances Si _{I-11} - Fe et Si _{I-11} - Si			
Si _{I-11} - Fe _{I-4}	= 2,3759	0,0023 Å	°
Si _{I-11} - Fe _{I-7'}	= 2,3380	0,0021 Å	°
Si _{I-11} - Fe _{II-4}	= 2,4373	0,0034 Å	°
Si _{I-11} - Fe _{II-5}	= 2,3329	0,0033 Å	°
Si _{I-11} - Si _{I-16}	= 2,5295	0,0027 Å	°
Si _{I-11} - Si _{I-7}	= 2,5614	0,0029 Å	°
Si _{I-11} - Si _{II-8}	= 2,5125	0,0033 Å	°
Si _{I-11} - Si _{II-5}	= 2,4990	0,0036 Å	°
Si _{I-11} - Si _{II-7}	= 2,5869	0,0038 Å	°
Si _{I-11} - Si _{II-6'}	= 3,5619	0,0036 Å	°
Angles valentiels Fe-Si _{I-11} -Fe du tétraèdre			
Fe _{I-4} - Si _{I-11} - Fe _{I-7'}	=	114°18	
Fe _{I-4} - Si _{I-11} - Fe _{II-4}	=	113°66	
Fe _{I-4} - Si _{I-11} - Fe _{II-5}	=	115°17	
Fe _{I-7'} - Si _{I-11} - Fe _{II-5}	=	78°88	
Fe _{I-7'} - Si _{I-11} - Fe _{II-4}	=	115°72	
Fe _{II-5} - Si _{I-11} - Fe _{II-4}	=	114°91	

Tableau 29

Coordination de l'atome de silicium de
type II

Distances Si _{II-7} - Fe et Si _{II-7} - Si			
Si _{II-7} - Fe _{I-4}	= 2,3852	0,0026 Å	°
Si _{II-7} - Fe _{I-5}	= 2,3386	0,0025 Å	°
Si _{II-7} - Fe _{II-3}	= 2,3352	0,0024 Å	°
Si _{II-7} - Fe _{II-5}	= 2,4286	0,0024 Å	°
Si _{II-7} - Si _{I-11}	= 2,5869	0,0038 Å	°
Si _{II-7} - Si _{I-12}	= 2,5125	0,0033 Å	°
Si _{II-7} - Si _{II-9}	= 2,4494	0,0028 Å	°
Si _{II-7} - Si _{II-4}	= 2,5109	0,0028 Å	°
Si _{II-7} - Si _{I-9}	= 2,4990	0,0036 Å	°
Si _{II-7} - Si _{I-10'}	= 3,5619	0,0036 Å	°
Angles valentiels Fe-Si _{II-7} -Fe du tétraèdre			
Fe _{I-4} - Si _{II-7} - Fe _{I-5}	=	114°73	
Fe _{I-4} - Si _{II-7} - Fe _{II-3}	=	117°20	
Fe _{I-4} - Si _{II-7} - Fe _{II-5}	=	111°33	
Fe _{II-5} - Si _{II-7} - Fe _{II-3}	=	115°38	
Fe _{II-5} - Si _{II-7} - Fe _{I-5}	=	116°03	
Fe _{II-3} - Si _{II-7} - Fe _{I-5}	=	78°82	

Tableau 30

Cube de silicium entourant Fe_{I-4}

Arêtes du cube		
Si _{I-8}	- Si _{I-12}	= 2,5614 ± 0,0029 Å
Si _{I-8}	- Si _{II-9}	= 3,5619 ± 0,0036 Å
Si _{I-8}	- Si _{II-10}	= 2,4990 ± 0,0036 Å
Si _{I-7}	- Si _{II-9}	= 2,4990 ± 0,0036 Å
Si _{I-7}	- Si _{I-11}	= 2,5614 ± 0,0029 Å
Si _{I-7}	- Si _{II-10}	= 3,5619 ± 0,0036 Å
Si _{II-7}	- Si _{I-11}	= 2,5869 ± 0,0038 Å
Si _{II-7}	- Si _{II-9}	= 2,4494 ± 0,0035 Å
Si _{II-7}	- Si _{I-12}	= 2,5125 ± 0,0033 Å
Si _{II-8}	- Si _{I-12}	= 2,5869 ± 0,0038 Å
Si _{II-8}	- Si _{II-10}	= 2,4494 ± 0,0035 Å
Si _{II-8}	- Si _{I-11}	= 2,5125 ± 0,0033 Å

Angles entre les arêtes du cube

Si _{I-12}	- Si _{I-8}	- Si _{II-10}	= 96°59
Si _{I-12}	- Si _{I-8}	- Si _{II-9}	= 70°96
Si _{II-9}	- Si _{I-8}	- Si _{II-10}	= 89°91
Si _{I-8}	- Si _{II-10}	- Si _{I-7}	= 90°08
Si _{I-8}	- Si _{II-10}	- Si _{II-8}	= 83°66
Si _{II-8}	- Si _{II-10}	- Si _{I-7}	= 83°57
Si _{II-10}	- Si _{II-8}	- Si _{I-12}	= 97°17
Si _{II-10}	- Si _{II-8}	- Si _{I-11}	= 94°58
Si _{I-11}	- Si _{II-8}	- Si _{I-12}	= 89°86
Si _{II-8}	- Si _{I-12}	- Si _{I-8}	= 79°74
Si _{II-8}	- Si _{I-12}	- Si _{II-7}	= 90°14
Si _{I-8}	- Si _{I-12}	- Si _{II-7}	= 107°45
Si _{II-9}	- Si _{II-7}	- Si _{I-11}	= 97°17
Si _{II-9}	- Si _{II-7}	- Si _{I-12}	= 94°58
Si _{I-11}	- Si _{II-7}	- Si _{I-12}	= 89°86
Si _{II-7}	- Si _{II-9}	- Si _{I-7}	= 83°66
Si _{II-7}	- Si _{II-9}	- Si _{I-8}	= 83°57
Si _{I-7}	- Si _{II-9}	- Si _{I-8}	= 90°08
Si _{II-9}	- Si _{I-7}	- Si _{I-11}	= 96°59
Si _{II-9}	- Si _{I-7}	- Si _{II-10}	= 89°91
Si _{I-11}	- Si _{I-7}	- Si _{II-10}	= 70°96
Si _{I-7}	- Si _{I-11}	- Si _{II-8}	= 107°45
Si _{I-7}	- Si _{I-11}	- Si _{II-7}	= 79°74
Si _{II-8}	- Si _{I-11}	- Si _{II-7}	= 90°14

Tableau 31

Cube de silicium entourant Fe_{II-5}

Si _{II-6'}	- Si _{II-1'}	= 2,5109 ± 0,0028 Å
Si _{II-6'}	- Si _{I-9}	= 2,5125 ± 0,0033 Å
Si _{II-6'}	- Si _{I-11}	= 3,5619 ± 0,0036 Å
Si _{II-7}	- Si _{I-9}	= 2,4990 ± 0,0036 Å
Si _{II-7}	- Si _{I-11}	= 2,5869 ± 0,0038 Å
Si _{II-7}	- Si _{II-4}	= 2,5109 ± 0,0028 Å
Si _{I-14}	- Si _{I-9}	= 2,5295 ± 0,0027 Å
Si _{I-14}	- Si _{II-4}	= 2,4990 ± 0,0036 Å
Si _{I-14}	- Si _{II-1'}	= 2,5125 ± 0,0033 Å
Si _{I-16}	- Si _{II-4}	= 2,5869 ± 0,0038 Å
Si _{I-16}	- Si _{I-11}	= 2,5295 ± 0,0027 Å
Si _{I-16}	- Si _{II-1'}	= 3,5619 ± 0,0036 Å

Angles entre les arêtes du cube

Si _{II-7}	- Si _{I-9}	- Si _{II-6'}	= 102°68
Si _{II-7}	- Si _{I-9}	- Si _{I-14}	= 89°79
Si _{I-14}	- Si _{I-9}	- Si _{II-6'}	= 89°79
Si _{I-9}	- Si _{II-6'}	- Si _{II-1'}	= 90°21
Si _{I-9}	- Si _{II-6'}	- Si _{I-11}	= 78°68
Si _{II-1'}	- Si _{II-6'}	- Si _{I-11}	= 90°15
Si _{II-6'}	- Si _{II-1'}	- Si _{I-16}	= 90°15
Si _{II-6'}	- Si _{II-1'}	- Si _{I-14}	= 90°21
Si _{I-16}	- Si _{II-1'}	- Si _{I-14}	= 78°68
Si _{II-1'}	- Si _{I-16}	- Si _{I-11}	= 89°85
Si _{II-1'}	- Si _{I-16}	- Si _{II-4}	= 77°26
Si _{I-11}	- Si _{I-16}	- Si _{II-4}	= 89°79
Si _{I-16}	- Si _{I-11}	- Si _{II-7}	= 89°79
Si _{I-16}	- Si _{I-11}	- Si _{II-6'}	= 89°85
Si _{II-7}	- Si _{I-11}	- Si _{II-6'}	= 77°26
Si _{I-11}	- Si _{II-7}	- Si _{I-9}	= 101°37
Si _{I-11}	- Si _{II-7}	- Si _{II-4}	= 90°20
Si _{I-9}	- Si _{II-7}	- Si _{II-4}	= 90°21
Si _{II-7}	- Si _{II-4}	- Si _{I-14}	= 90°21
Si _{II-7}	- Si _{II-4}	- Si _{I-16}	= 90°20
Si _{I-14}	- Si _{II-4}	- Si _{I-16}	= 101°37
Si _{II-4}	- Si _{I-14}	- Si _{II-1'}	= 102°68
Si _{II-4}	- Si _{I-14}	- Si _{I-9}	= 89°79
Si _{II-1'}	- Si _{I-14}	- Si _{I-9}	= 89°79

Tableau 32

Cube de silicium entourant la cavité de
type 1

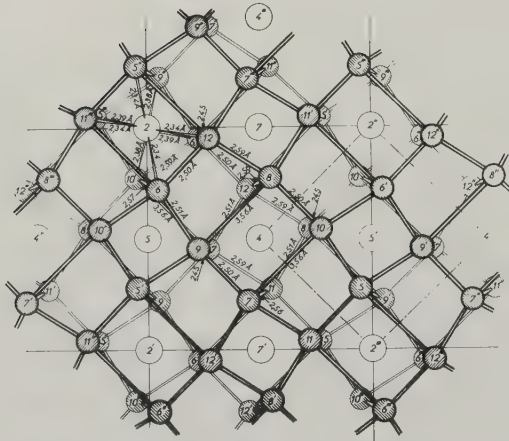
Arêtes du cube		
Si _{I-8}	- Si _{II-12}	= 2,5614 ± 0,0029 Å
Si _{I-8}	- Si _{II-12}	= 2,5869 ± 0,0038 Å
Si _{I-8}	- Si _{II-9}	= 3,5619 ± 0,0036 Å
Si _{II-6}	- Si _{II-12}	= 2,4494 ± 0,0028 Å
Si _{II-6}	- Si _{I-10'}	= 2,5869 ± 0,0038 Å
Si _{II-6}	- Si _{I-12}	= 2,4990 ± 0,0036 Å
Si _{I-6}	- Si _{II-12}	= 2,4990 ± 0,0036 Å
Si _{I-6}	- Si _{II-9}	= 2,5125 ± 0,0033 Å
Si _{I-6}	- Si _{I-10'}	= 2,5701 ± 0,0029 Å
Si _{II-7}	- Si _{I-10'}	= 3,5619 ± 0,0036 Å
Si _{II-7}	- Si _{II-9}	= 2,4494 ± 0,0028 Å
Si _{II-7}	- Si _{I-12}	= 2,5125 ± 0,0033 Å
Angles entre les arêtes du cube		
Si _{I-8}	- Si _{II-12} - Si _{I-6}	= 101°37
Si _{I-8}	- Si _{II-12} - Si _{II-6}	= 97°17
Si _{II-6}	- Si _{II-12} - Si _{I-6}	= 83°66
Si _{I-6}	- Si _{II-9} - Si _{II-7}	= 94°57
Si _{I-6}	- Si _{II-9} - Si _{I-8}	= 78°68
Si _{II-7}	- Si _{II-9} - Si _{I-8}	= 83°57
Si _{II-9}	- Si _{I-6} - Si _{I-10'}	= 107°39
Si _{II-9}	- Si _{I-6} - Si _{II-12}	= 102°68
Si _{II-12}	- Si _{I-6} - Si _{I-10'}	= 96°57
Si _{II-9}	- Si _{I-8} - Si _{I-12}	= 70°96
Si _{II-9}	- Si _{I-8} - Si _{II-12}	= 77°26
Si _{II-12}	- Si _{I-8} - Si _{I-12}	= 79°74
Si _{II-7}	- Si _{I-12} - Si _{II-6}	= 102°68
Si _{II-7}	- Si _{I-12} - Si _{I-8}	= 107°45
Si _{I-8}	- Si _{I-12} - Si _{II-6}	= 96°59
Si _{II-7}	- Si _{I-10'} - Si _{I-6}	= 70°87
Si _{II-7}	- Si _{I-10'} - Si _{II-6}	= 77°26
Si _{I-6}	- Si _{I-10'} - Si _{II-6}	= 79°58
Si _{I-10'}	- Si _{II-6} - Si _{II-12}	= 97°38
Si _{I-10'}	- Si _{II-6} - Si _{I-12}	= 101°37
Si _{II-12}	- Si _{II-6} - Si _{I-12}	= 83°66
Si _{II-9}	- Si _{II-7} - Si _{I-12}	= 94°57
Si _{II-9}	- Si _{II-7} - Si _{I-10'}	= 83°72
Si _{I-10'}	- Si _{II-7} - Si _{I-12}	= 78°68

Tableau 33

Cube de silicium entourant la cavité
de type 2

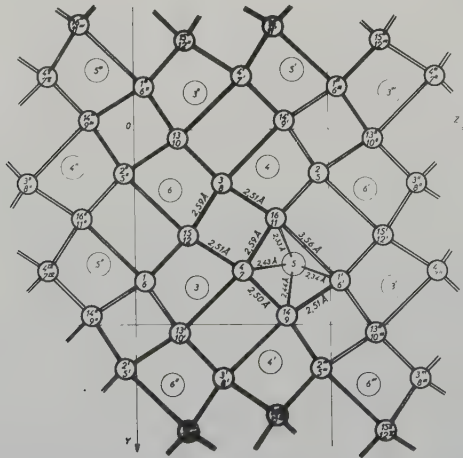
Arêtes du cube		
Si _{II-8}	- Si _{II-3}	= 2,5109 ± 0,0028 Å
Si _{II-8}	- Si _{I-12}	= 2,5869 ± 0,0038 Å
Si _{II-8}	- Si _{I-11}	= 2,5125 ± 0,0033 Å
Si _{II-7}	- Si _{I-11}	= 2,5869 ± 0,0038 Å
Si _{II-7}	- Si _{I-12}	= 2,5125 ± 0,0033 Å
Si _{II-7}	- Si _{II-4}	= 2,5109 ± 0,0028 Å
Si _{I-16}	- Si _{I-11}	= 2,5295 ± 0,0027 Å
Si _{I-16}	- Si _{II-3}	= 2,5125 ± 0,0033 Å
Si _{I-16}	- Si _{II-4}	= 2,5869 ± 0,0038 Å
Si _{I-15}	- Si _{I-12}	= 2,5295 ± 0,0027 Å
Si _{I-15}	- Si _{II-4}	= 2,5125 ± 0,0033 Å
Si _{I-15}	- Si _{II-3}	= 2,5869 ± 0,0038 Å
Angles entre les arêtes du cube		
Si _{II-3}	- Si _{II-8} - Si _{I-11}	= 90°21
Si _{II-3}	- Si _{II-8} - Si _{I-12}	= 90°20
Si _{I-11}	- Si _{II-8} - Si _{I-12}	= 89°86
Si _{II-8}	- Si _{II-3} - Si _{I-16}	= 90°21
Si _{II-8}	- Si _{II-3} - Si _{I-15}	= 90°20
Si _{I-16}	- Si _{II-3} - Si _{I-15}	= 89°86
Si _{I-16}	- Si _{II-4} - Si _{II-7}	= 90°20
Si _{I-16}	- Si _{II-4} - Si _{I-15}	= 89°86
Si _{II-7}	- Si _{II-4} - Si _{I-15}	= 90°21
Si _{I-11}	- Si _{II-7} - Si _{I-12}	= 89°86
Si _{I-11}	- Si _{II-7} - Si _{II-4}	= 90°20
Si _{I-12}	- Si _{II-7} - Si _{II-4}	= 90°21
Si _{II-8}	- Si _{I-11} - Si _{II-7}	= 90°14
Si _{II-8}	- Si _{I-11} - Si _{I-16}	= 89°79
Si _{II-7}	- Si _{I-11} - Si _{I-16}	= 89°79
Si _{II-3}	- Si _{I-16} - Si _{II-4}	= 90°14
Si _{II-3}	- Si _{I-16} - Si _{I-11}	= 89°79
Si _{II-4}	- Si _{I-16} - Si _{I-11}	= 89°79
Si _{II-4}	- Si _{I-15} - Si _{II-3}	= 90°14
Si _{II-4}	- Si _{I-15} - Si _{I-12}	= 89°79
Si _{II-3}	- Si _{I-15} - Si _{I-12}	= 89°79
Si _{II-8}	- Si _{I-12} - Si _{II-7}	= 90°14
Si _{II-8}	- Si _{I-12} - Si _{I-15}	= 89°79
Si _{II-7}	- Si _{I-12} - Si _{I-15}	= 89°79

FIGURE 19



Projection le long de ox d'une section de la structure (niveau 0,63 à 0,87) montrant la disposition des Fe_I dans les cubes déformés de silicium ainsi que leur rapprochement d'une face $(100)_I$.

FIGURE 20



Projection le long de ox d'une section de la structure (niveau 0,37 à 0,63) montrant la disposition des Fe_{II} dans les cubes déformés de silicium ainsi que leur rapprochement d'une face $(011)_{II}$.

CHAPITRE IV

ETUDE DES SILICIURES DE FER PAR SPECTROMETRIE MÖSSBAUER

Il nous a paru utile de compléter l'étude cristallographique de la phase $\text{FeSi}_2\beta$ par celle de l'effet Mössbauer. Celui-ci devait confirmer la présence de deux types d'atomes de fer et fournir des informations sur leur structure électronique.

Pour interpréter le spectre, nous avons été amené à nous intéresser également aux autres siliciures de fer. Il était en effet nécessaire de connaître l'influence qu'a l'entourage en silicium sur le remplissage des couches électroniques de l'atome métallique et ainsi de préciser les variations du déplacement isomérique.

De plus, la comparaison des deux variétés α et β du disiliciure était intéressante en raison de leurs différences de propriétés.

Après avoir défini les conditions opératoires, nous étudierons successivement les différentes phases du système Fe-Si, à savoir : le domaine de solution solide du silicium dans le métal et les siliciures Fe_5Si_3 , FeSi , $\text{FeSi}_2\beta$ et α . Nous nous appuyerons pour cela, à la fois sur des données bibliographiques et sur nos propres résultats.

IV.1 - CONDITIONS OPERATOIRES

La source utilisée, montée sur un spectromètre "ELRON" à accélération constante, est du Co^{57} diffusé dans une matrice de palladium. Le nombre de coups, enregistré dans un analyseur multicanaux "INTERTECHNIQUE", sort sur cartes

perforées. Le dépouillement du spectre se fait sur ordinateur IBM 360 ; il fournit la position, l'amplitude et la largeur des pics de Lorentz dont la somme constitue le meilleur ajustement du spectre expérimental, par test de χ^2 .

Les échantillons - poudre de siliciure mélangée à du nitrure de bore pour améliorer l'homogénéisation - sont présentés sous forme de disques de 18 mm de diamètre, de façon à réaliser une couche de densité d'atomes de fer de l'ordre de 15 mg/cm^2 .

L'étalonnage des vitesses est effectué à l'aide d'une feuille de fer de 15 mg/cm^2 et l'origine des vitesses est prise au milieu de son spectre.

IV.2 - ETUDE DES SOLUTIONS SOLIDES

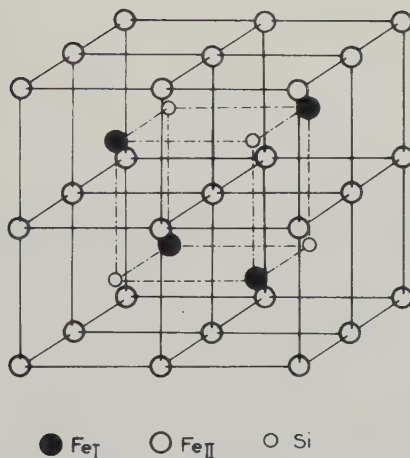
Dans le domaine des solutions solides, M.B. Stearns⁽⁴²⁾ a déterminé le champ hyperfin et le déplacement isomérique associés aux sites d'atomes de fer, en fonction du nombre d'atomes de silicium premiers voisins.

Au vu de la qualité de ce travail, nous n'avons pas jugé utile de le reprendre et nous avons utilisé directement ses résultats, en particulier ceux concernant le déplacement isomérique.

Les valeurs de celui-ci sont regroupées dans le tableau 36, qui précise la coordination des atomes de fer correspondants et aussi la nature des alliages dans lesquels ces sites ont été caractérisés. On doit en effet distinguer deux régions dans le domaine des solutions solides : les alliages dont la teneur en silicium est inférieure à 10 at. % sont désordonnés, et à partir d'une concentration voisine de 14 at. % se produit une mise en ordre dans la structure de type Fe_3Al ou Fe_3Si (*figure 21*).

On constate que le déplacement isomérique augmente régulièrement en fonction du nombre d'atomes de silicium présents dans la première sphère de

FIGURE 21



Structure de Fe₃Si (système cubique type DO₃ $a = 5,655 \text{ \AA}$)

coordination. Le nombre d'électrons 4s pouvant être considéré comme constant, cette diminution de la charge au noyau peut être attribuée au remplissage de la couche 3d qui se traduit par un accroissement de l'effet d'écran sur les électrons 3s.

Cette conclusion, confirmée par l'évolution des spectres d'absorption de rayons X⁽⁴³⁾ signifie donc que le silicium fournit des électrons au niveau 3d des atomes métalliques, même dans des alliages très dilués. De plus, la contribution de chaque atome de métalloïde semble pratiquement indépendante de celle de ses voisins éventuels dans la sphère de coordination, compte tenu de la régularité du remplissage.

Les résultats de M.B. Stearns relatifs à la phase ordonnée Fe_3Si appellent une autre remarque.

On sait que le réseau de type Fe_3Al comporte deux sortes de sites pour le métal :

- des sites Fe_{I} entourés uniquement par 8 atomes de Fe_{II}
- des sites Fe_{II} avec 4 Fe_{I} et 4 Si premiers voisins.

et il est généralement admis que le fer de type I n'est pas influencé par le silicium. Cette conception s'appuie en particulier sur les valeurs des moments magnétiques déterminées au moyen de la diffraction neutronique : le moment de $2,15 \mu_{\text{B}}$ pour le sous-réseau I est en effet très voisin de celui du fer métal, alors que celui du sous-réseau II, égal à $1,15 \mu_{\text{B}}$, traduit les interactions $\text{Fe}_{\text{II}}\text{-Si}$.

Or, la spectrométrie Mössbauer révèle des différences dans le champ hyperfin et le déplacement isomérique associés aux atomes Fe_{I} du siliciure Fe_3Si et au fer métal. Ces différences, se retrouvent d'ailleurs dans le cas de l'aluminium Fe_3Al .

Il faut donc en conclure que les six atomes de silicium en position de seconds voisins ont un effet non négligeable sur la structure électronique du métal dans le sous-réseau I.

IV.3 - ETUDE DE Fe_5Si_3

L'effet Mössbauer dans le siliciure Fe_5Si_3 avait déjà été étudié par T. Shinjo et Al. ⁽⁴⁴⁾. Toutefois, la présence d'impuretés : Fe_3Si et FeSi , dans la poudre analysée, et la valeur importante de l'effet quadrupolaire par rapport à l'interaction magnétique hyperfine, avaient rendu délicate l'interprétation des spectres obtenus.

Il paraissait donc nécessaire de reprendre ce travail.

En raison de l'instabilité du siliciure étudié au-dessous de 825°C, la principale difficulté résidait dans la préparation d'un échantillon suffisamment pur ; le mode opératoire suivant s'est avéré efficace : des ampoules contenant le mélange stoechiométrique de poudres de fer et de silicium ainsi que du tétrachlorure de silicium, sont portées à 950°C pendant 4 jours, puis trempées dans l'air liquide ; ce traitement fournit un produit monophasé.

Afin de simplifier la détermination du déplacement isomérique, les mesures ont été effectuées à une température où le siliciure est paramagnétique. Alors que P. Lecocq⁽¹⁹⁾ avait situé son point de Curie à 108°C, nous avons constaté qu'au cours de la montée en température, nos échantillons devenaient paramagnétiques dès 80°C. Des divergences analogues ont déjà été observées, dans le cas du fer, en particulier, et elles pourraient être imputables à un effet de superparamagnétisme.

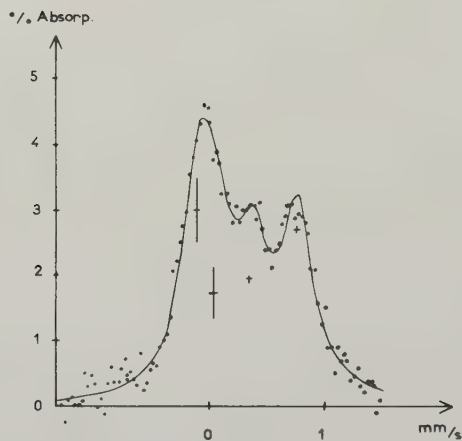
Le dépouillement du spectre à 90°C n'a présenté aucune difficulté en raison des populations différentes des deux sites d'atomes de fer ($Fe_I/Fe_{II} = \frac{2}{3}$). En admettant que le passage du point de Curie ne produit pas une discontinuité importante du déplacement isomérique, nous avons effectué une correction d'effet Doppler du second ordre. Nous avons ainsi obtenu les valeurs suivantes du déplacement isomérique et de l'effet quadrupolaire (*figure 22*) et (*tableau 34*).

- Fe_I : 0,215 mm/sec. et 0,32 mm/
- Fe_{II} : 0,338 " et 0,87

Ces résultats indiquent que les structures électroniques des atomes de fer des types I et II sont toutes deux nettement différentes de celle du fer métal. Ceci est contraire au schéma de liaison proposé par P. Lecocq⁽¹⁹⁾ et admis par d'autres auteurs, qui attribuait au fer du site I un caractère purement métallique.

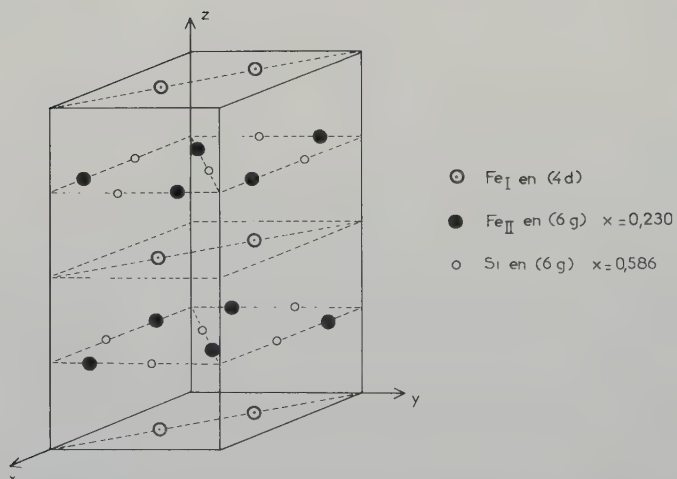
Les valeurs du déplacement isomérique s'expliquent pourtant si l'on compare les configurations des deux sites (*figure 23*) et (*tableau 36*). En effet, le fer de type I a non seulement deux atomes métalliques équivalents à très courte

FIGURE 22



Spectre de Fe_5Si_3 dans le domaine paramagnétique.

FIGURE 23



Structure de Fe_5Si_3 (système hexagonal type $D8_8$) $a = 6,755 \text{ \AA}$, $c = 4,717 \text{ \AA}$

distance (2,36 Å), mais aussi 6 atomes de silicium à 2,38 Å. Ainsi, bien qu'il forme avec ses plus proches voisins une chaîne métallique, il peut être plus influencé par le métalloïde que le fer de type II, car celui-ci n'a que 5 atomes de silicium dans son entourage, à une distance moyenne de 2,47 Å.

Tableau 34

Positions et amplitudes des 4 pics (*spectre de la figure 22*)

Positions (mm/sec.)				Amplitude % d'absorption	
Pic	1	- 0,0989	0,0141	3,01	0,47
	2	0,0555	0,0298	1,73	0,44
	3	0,3751	0,0114	1,95	0,10
	4	0,7719	0,0063	2,70	0,07

L'interprétation suivante semble donc raisonnable :

- la valeur élevée du déplacement isomérique du site II pourrait correspondre à la continuation du remplissage de la couche 3d, avec accroissement de l'effet d'écran.
- la diminution dans le site I traduirait l'intervention supplémentaire d'électrons 4s.

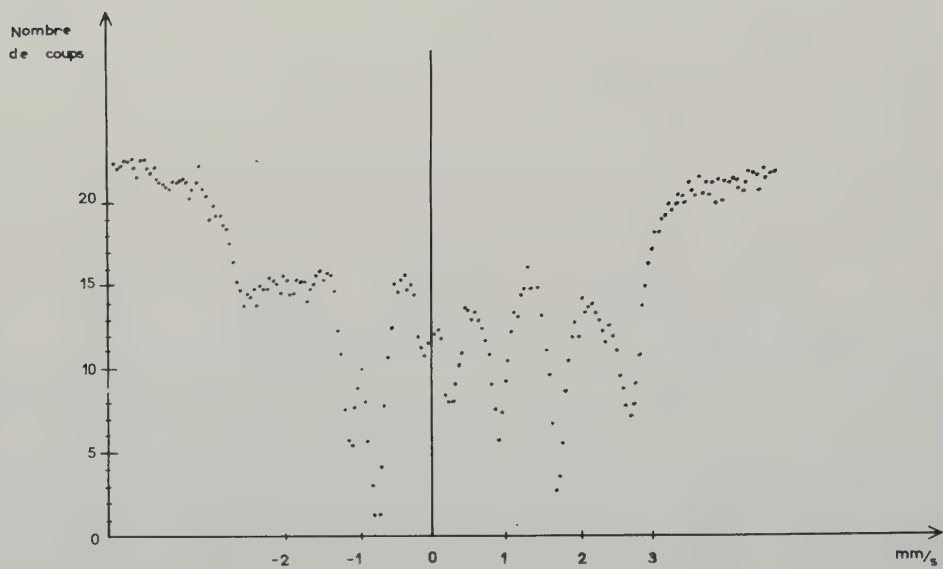
Le spectre obtenu à la température ordinaire (*figure 24*) montre que les deux types d'atomes de fer sont ferromagnétiques

IV.4 - ETUDE DE FeSi

Dans le réseau du monosiliciure, tous les sites du fer sont identiques.

Dans une étude antérieure de l'effet Mössbauer⁽⁴⁵⁾, une forte variation de l'effet quadropolaire en fonction de la température avait été signalée,

FIGURE 24



Spectre de Fe_5Si_3 dans le domaine ferromagnétique.

mais aucune indication n'avait été donnée sur le déplacement isomérique.

Nous avons donc effectué de nouveaux essais à la température ambiante et à celle de l'azote liquide.

Les spectres confirment l'existence d'un seul type de fer, avec un déplacement isomérique de 0,28 mm/sec.

Ce résultat s'inscrit bien dans la suite des valeurs déterminées dans les phases précédentes du système fer-silicium ; comme le montre l'ensemble de notre étude, le déplacement isomérique varie régulièrement en fonction du nombre d'atomes de silicium voisins et de leur rapprochement de l'atome de fer considéré. Après un accroissement dû au remplissage de la couche 3d du métal, le déplacement isomérique diminue par suite de l'intervention d'électrons 4s dans les liaisons.

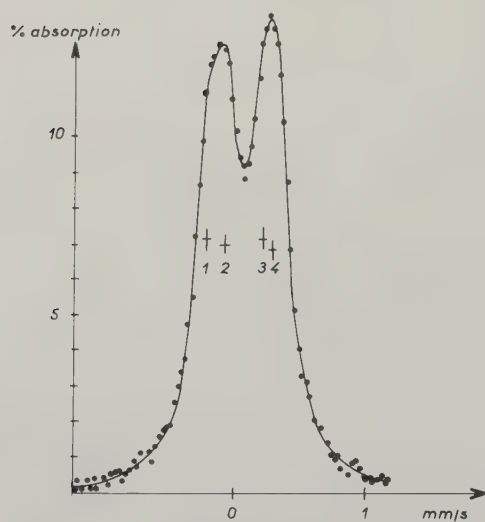
Les valeurs de l'effet quadrupolaire dans le monosiliciure sont nettement différentes à la température ambiante et à celle de l'azote liquide et elles concordent bien avec celles déterminées précédemment. Cette influence inhabituelle de la température se manifeste également par de fortes variations de la susceptibilité magnétique et de la résonance magnétique nucléaire du silicium. Ces anomalies ont été attribuées à l'excitation thermique des électrons dans le réseau⁽⁴⁵⁾, et elles pourraient s'expliquer par la similitude des sites cristallographiques du métal et du métalloïde.

IV.5 - ETUDE DE $\text{FeSi}_2\beta$

R. Wäppling et al.⁽²⁴⁾ avaient déjà réalisé des mesures d'effet Mössbauer dans la phase $\text{FeSi}_2\beta$, afin de choisir entre les différents groupes d'espace que l'examen des clichés de poudre permettait d'envisager⁽¹⁶⁾.

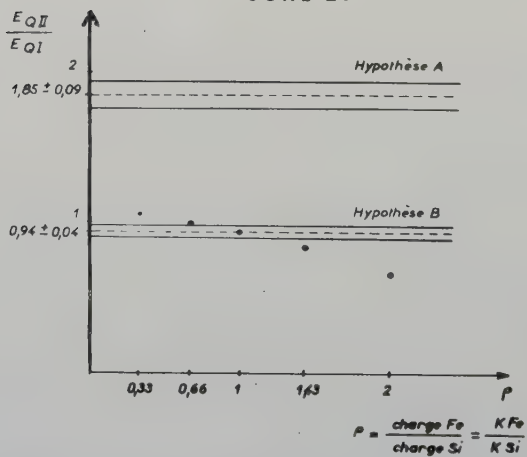
Ces auteurs avaient conclu à la présence d'un seul type de fer et avaient ainsi retenu le groupe Cmmm.

FIGURE 25



Spectre de $\text{FeSi}_2\beta$

FIGURE 26



Hypothèses sur l'ajustement des pics du spectre de $\text{FeSi}_2\beta$.

Or l'étude structurale, que nous avons réalisée sur monocristal, a abouti à des résultats différents :

- groupe Cmca et existence de deux sites cristallographiques pour le métal.

Cette divergence avec les indications de la spectrométrie Mössbauer méritait une explication et des spectres ont été effectués à la température ambiante et à celle de l'azote liquide.

Le spectre de la *figure 25* a été obtenu à la température ambiante et permet ainsi une comparaison directe avec ceux effectués sur les autres siliciures de fer ; il est d'ailleurs très peu différent de celui enregistré à la température de l'azote liquide.

Le meilleur ajustement (*figure 25*) révèle quatre pics de Lorentz de largeur 0,26 mm/sec. ce qui est très légèrement supérieur à la largeur obtenue avec une feuille de fer ayant la même densité d'atomes résonnants (15 mg/cm^2).

Les 4 pics (tableau 35) correspondent aux deux sites cristallographiques mis en évidence par l'étude structurale. Le fer de type I dont l'entourage est représenté sur la *figure 19* du paragraphe III.4.1, se trouve plus proche de la face rectangulaire que de la face carrée, le long de l'axe de vissage $[100]$. Le fer de type II (*figure 20* du paragraphe III.4.1) est lui aussi plus proche de la face rectangulaire mais se déplace le long de l'axe $[011]$. Les polyèdres définis par les atomes de silicium premiers voisins des atomes de fer entraînent l'existence d'un effet quadrupolaire important. Tous les pics ayant néanmoins la même amplitude dans la fourchette donnée par l'ajustement, il n'est pas possible de caractériser directement chaque site. En particulier, deux hypothèses se présentent : l'hypothèse A qui associe les pics 1-4 et 2-3 et l'hypothèse B qui associe les pics 1-3 et 2-4. Les autres combinaisons possibles correspondraient à la fois à des effets quadrupolaires très faibles, ce qui est peu réaliste dans des composés de ce genre qui ont une contribution importante du réseau, et à des déplacements isomériques de signes opposés pour les deux sites.

L'hypothèse A correspond à deux sites ayant le même déplacement isomérique mais dont le rapport des effets quadrupolaires est de 1,85. La différence d'effet quadrupolaire ne pourrait alors être due qu'à l'effet de réseau puisque l'égalité des déplacements isomériques suppose des configurations électroniques à peu près identiques. Nous avons testé cette hypothèse en calculant l'effet quadrupolaire à partir du tenseur gradient de champ dont les composantes :

$$V_{K1} = \left(\frac{\delta^2 V}{\delta x_k \delta x_l} \right)_0$$

peuvent s'obtenir en fonction de la distribution des charges entourant le noyau résonnant. La formule suivante est utilisée :

$$V_{K1} = \sum_i k_i \frac{(3x_{ik} x_{il} - \delta_{kl} r_i^2)}{r_i^5}$$

où k_i est la charge effective de la particule i vue du noyau, les x ses coordonnées cartésiennes et r_i sa distance au noyau.

Ne connaissant pas les charges respectives à attribuer aux deux types d'atomes, le tenseur a été calculé en fonction du rapport K_{Fe}/K_{Si} de la charge du fer sur celle du silicium, pour tous les atomes à l'intérieur d'une sphère de rayon R . On a constaté une stabilité de sa valeur à partir d'une distance d'approche de 10 Å. Les résultats portés sur la figure 26 correspondent à une sphère de 35 Å de rayon (soit environ 14.000 atomes).

On constate que le rapport EQ_{II}/EQ_I de l'effet quadrupolaire du site II sur celui du site I reste voisin de 1 pour $K_{Fe}/K_{Si} < 2$. Or le fer et le silicium ayant des électronégativités presque identiques, l'hypothèse A est à rejeter. Par contre, l'hypothèse B, supposant le même effet quadrupolaire et des déplacements isomériques différents, s'accorde avec les résultats du calcul précédent.

Nous associons donc les pics 1 et 3 au site I et les pics 2 et 4 au site II, donnant respectivement un déplacement isomérique de

+ 0,01 mm/sec. et + 0,13 mm/sec., et un effet quadrupolaire de 0,42 et 0,40 mm/sec.

Les différences relevées dans le disiliciure FeSi_2 peuvent être attribuées aux variations des distances Fe-Si. En effet, dans le site I, l'atome de fer a ses plus proches voisins silicium à 2,34 Å et dans le site II à 2,38 Å. Cet accroissement diminue probablement la contribution 4 S dans le fer de type II, ce qui conduit à lui attribuer les pics 2 et 4.

Tableau 35

Positions et amplitudes des 4 pics (spectre de la figure 25).

	Positions (mm/sec.)	Amplitude % d'absorption
Pic 1	- 0,2005 $\pm$ 0,0033	7,16 $\pm$ 0,28
2	- 0,0660 $\pm$ 0,0039	7,00 $\pm$ 0,27
3	+ 0,2204 $\pm$ 0,0051	7,15 $\pm$ 0,49
4	+ 0,3300 $\pm$ 0,0047	6,84 $\pm$ 0,50

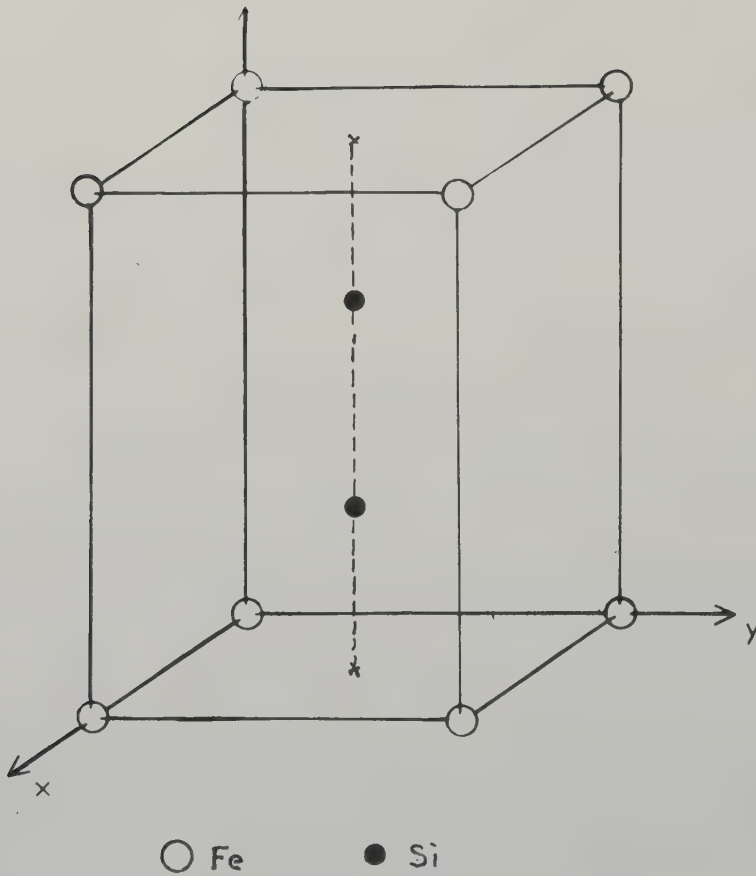
Comme R. Wäppling et al.⁽²⁴⁾, nous avons constaté que la forme du spectre n'évolue pas sensiblement en fonction de la température : il n'est pas surprenant que les variations du déplacement isomérique soient identiques pour les deux types de fer.

IV.6 - ETUDE DE FeSi_2^α

On sait que la variété α du disiliciure est non stoechiométrique par lacunes dans le sous-réseau du fer⁽⁷⁾ ; elle a la structure très simple représentée sur la figure 27.

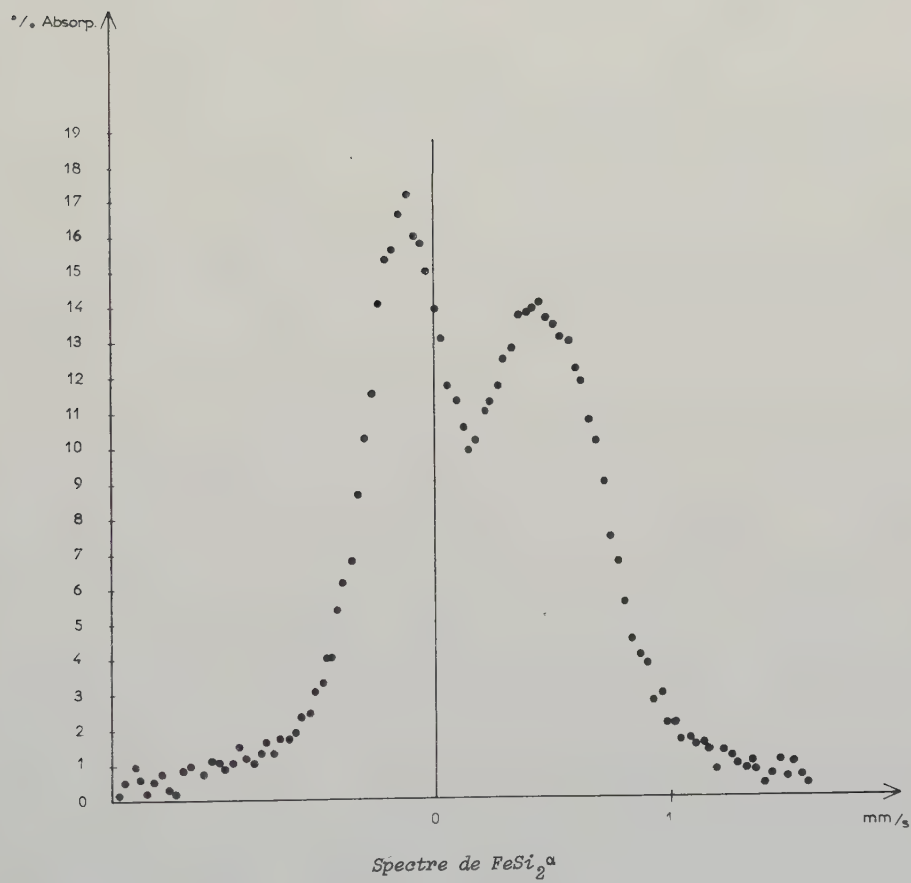
Par effet Mössbauer, on pouvait espérer déterminer l'arrangement de ces lacunes et étudier leur éventuelle évolution en fonction de la température.

FIGURE 27



Structure de FeSi_2 : système quadratique $P4/mmm$ $a = 2,69 \text{ \AA}$ $c = 5,13 \text{ \AA}$

FIGURE 28



Les spectres réalisés à la température de l'azote liquide et à l'ambiante sont très peu différents (*figure 28*) ; ils révèlent la présence de plusieurs sites "Mössbauer".

Ce résultat permet immédiatement de rejeter l'hypothèse d'un arrangement ordonné des lacunes ; une telle disposition, qui serait concevable dans une phase de formule Fe_2Si_5 (taux de lacunes de 20 %) ferait apparaître un seul type d'environnement pour les atomes de fer (*figure 29*).

Les lacunes sont donc désordonnées et la forme du spectre indique que la durée de leur séjour sur un site est supérieure à 10^{-7} seconde (durée de vie nucléaire).

Par ailleurs, une disposition totalement désordonnée est également exclue car elle impliquerait la présence d'atomes de silicium ayant seulement deux atomes de fer proches voisins ; une telle configuration est en effet hautement improbable en raison des contraintes qui en résulteraient.

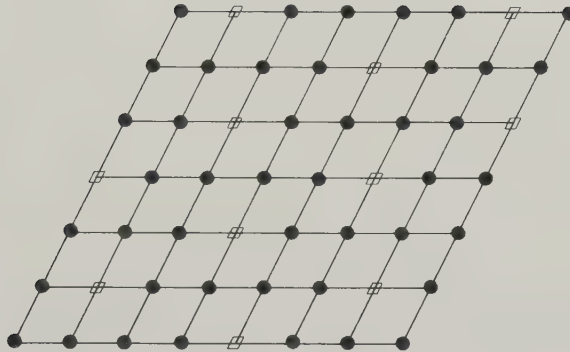
On est donc conduit à adopter un modèle respectant les deux conditions suivantes :

- taux de lacunes voisin de 20 % conformément au domaine d'homogénéité de la phase α
- une lacune au plus dans l'entourage immédiat de chaque atome de silicium.

Ce modèle a été précisé sur ordinateur dans le cas d'un sous-réseau plan d'atomes de fer comportant 900 sites environ. Sur la *figure 30*, les différents types d'environnement du métal sont classés par ordre croissant de leur probabilité de présence.

Tous les atomes de fer ayant le même environnement d'atomes de silicium, nous avons essayé d'évaluer les effets quadrupolaires correspondants

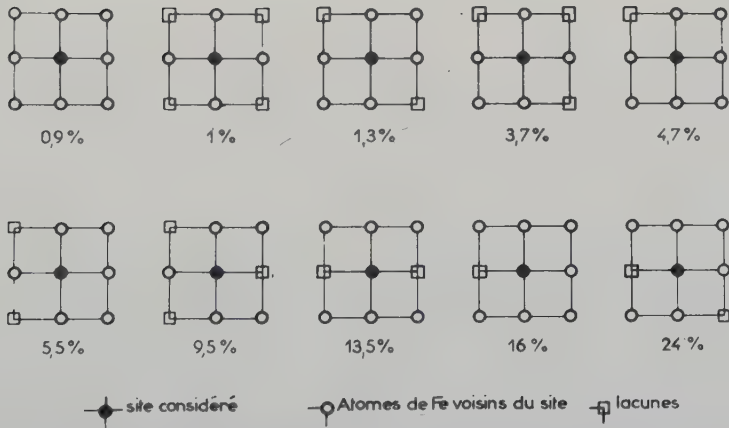
FIGURE 29



● Atome de Fer □ Lacune

Modèle de lacunes ordonnées dans FeSi_2

FIGURE 30



Probabilité de présence des différents types d'environnements pour les atomes de fer, en fonction des lacunes voisines.

aux différents sites en supposant qu'ils provenaient essentiellement d'un effet de réseau. Le calcul de cet effet pour les 4 sites majoritaires (n° 7, 8, 9, 10) a donné les valeurs proportionnelles aux nombres suivants :

n° 7	0,135
n° 8	0,168
n° 9	0,158
n° 10	0,148

On remarque que ces valeurs sont très voisines alors que la dissymétrie entre les deux pics du spectre expérimental indique de nettes variations.

Cette contradiction montre donc que l'hypothèse faite n'est pas valable et que l'effet quadrupolaire ne correspond pas seulement à un effet de réseau ; les lacunes en position de second voisin doivent avoir une influence sensible sur la structure électronique du fer.

Devant cette difficulté et compte-tenu du chevauchement des pics et de l'absence de relation entre le déplacement isomérique et le nombre de lacunes autour de chaque site d'atome de fer, nous avons dû renoncer à interpréter le spectre.

Ainsi, nous ne pouvons que situer les valeurs du déplacement isomérique et de l'effet quadrupolaire dans les fourchettes suivantes :

$$0 < \text{I.S.} < 0,3 \text{ mm/sec.}$$

$$0,4 < \text{Q.S.} < 0,6 \text{ mm}$$

IV.7 - COMPARAISON DES RESULTATS

Nous avons reporté sur la figure 31 les valeurs du déplacement isomérique associées aux différents sites du fer dans les siliciures, en fonction du nombre d'atomes de silicium présents dans l'entourage de ces sites. Les

coordinations sont d'ailleurs précisées dans le tableau 36.

Il apparaît que le déplacement isomérique croît d'abord avec le nombre d'atomes de silicium voisins, les distances Fe-Si restant assez grandes : 2,46 Å dans le domaine de solution solide, 2,47 Å pour Fe_{II} dans le siliciure Fe_5Si_3 .

Cette intensification de l'effet d'écran correspond au remplissage progressif de la couche 3d du métal.

La décroissance du déplacement isomérique qui se produit ensuite, résulte probablement de l'intervention d'électrons 4s dans la liaison. Elle paraît être gouvernée par deux facteurs : l'accroissement du nombre d'atomes de silicium voisins mais aussi la diminution des distances Fe-Si. Cette dernière semble prédominer dans certains cas :

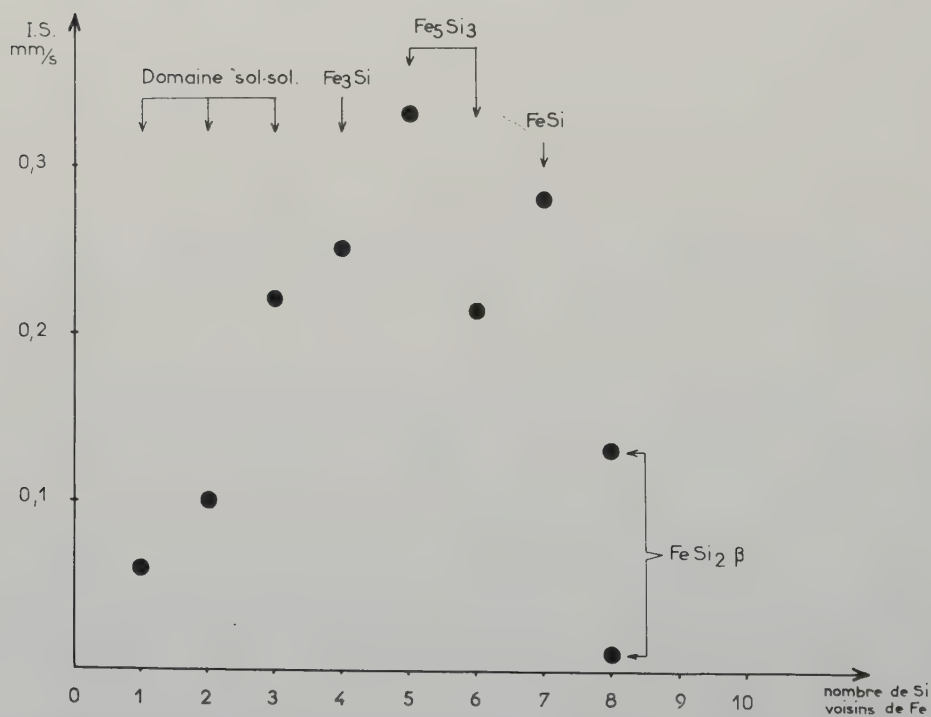
- c'est ainsi que le déplacement isomérique est moins grand pour le fer de type I de la phase Fe_5Si_3 que pour celui du monosiliciure alors qu'il y a moins de voisins silicium (6 contre 7) mais à plus faible distance (2,38 au lieu de 2,41 Å)
- de la même façon, le rapprochement des atomes de silicium doit expliquer les différences de propriétés des deux types de fer dans $\text{FeSi}_2\beta$.

Dans cette interprétation, nous n'avons pas considéré l'effet du remplissage éventuel de la couche 4p sur les propriétés des électrons 4s ; il devrait être en effet moins important que l'effet d'écran exercé par les électrons 3d sur la couche 3s.

Il paraît tout de même certain que l'augmentation de la concentration en silicium provoque la saturation des couches électroniques du métal.

Cette conclusion est appuyée par les résultats des mesures de susceptibilité magnétique que nous avons effectuées sur le disiliciure entre la température de l'azote liquide et la température ambiante. La variété β manifeste un paramagnétisme très faible et indépendant de la température ; dans ce composé, le fer peut être ainsi considéré comme diamagnétique (15). Il en est de même pour la phase $\text{FeSi}_2\alpha$, mais dans ce cas, la présence de lacune est susceptible de modifier la structure électronique du métal et d'influencer certaines propriétés, électriques en particulier.

FIGURE 31



Déplacement isomérique dans les siliciures en fonction du nombre d'atomes de silicium voisins du fer.

Tableau 36

Composés	Type d'atome de fer	Coordination et distance en Å	Moyenne	Déplacement isomérique relatif au fer métal en mm/sec.	
				nos mesures	littérature
	Fe _I	- 8 Fe _{II} : 2,45 (8)			0,08
	Fe _{II}	- 1 Si : 2,45 (1) - 7 Fe _I : 2,45 (7) - 6 Fe _{II} : 2,83 (6)			0,06 (42)
	Fe _I	- 8 Fe _{II} : 2,45 (8)			0,08
	Fe _{II}	- 2 Si : 2,45 (2) - 6 Fe _I : 2,45 (6) - 6 Fe _{II} : 2,83 (6)			0,1 (42)
	Fe _I	- 8 Fe _{II} : 2,45 (8) - 4 Si : 2,83 (4)			0,08
	Fe _{II}	- 3 Si : 2,45 (3) - 5 Fe _I : 2,45 (5) - 6 Fe _{II} : 2,83 (6)			0,22 (42)
Fe ₃ Si	Fe _I	- 8 Fe _{II} : 2,45 (8) - 6 Si : 2,83 (6)			0,08
	Fe _{II}	- 4 Si : 2,45 (4) - 4 Fe _I : 2,45 (4) - 6 Fe _{II} : 2,83 (6)			0,25 (42)
Fe ₅ Si ₃	Fe _I	- 2 Fe _I : 2,36 (2) - 6 Fe _{II} : 2,90 (6) - 6 Si : 2,38 (6)		0,21	0,15
	Fe _{II}	- 4 Fe _I : 2,90 (4) - 6 Fe _{II} { 2,76 (2) 2,85 (4) 2,36 (2) - 5 Si { 2,45 (1) 2,60 (2)	2,86 2,47	0,34	0,05 (44)

FeSi	Fe	$\begin{array}{l} - 7 \text{ Si } \left\{ \begin{array}{l} 2,29 \text{ (1)} \\ 2,34 \text{ (3)} \\ 2,52 \text{ (3)} \end{array} \right\} \\ - 6 \text{ Fe } : 2,75 \text{ (6)} \end{array}$	2,41	0,28	
FeSi ₂ ^β	Fe _I	$\begin{array}{l} - 8 \text{ Si } : 2,33 \text{ (4)} \\ \quad \quad 2,38 \text{ (4)} \\ - 2 \text{ Fe}_{\text{II}} : 2,97 \text{ (2)} \end{array}$	2,35	0,01	0,15 (24)
	Fe _{II}	$\begin{array}{l} - 8 \text{ Si } : 2,33 \text{ (4)} \\ \quad \quad 2,43 \text{ (4)} \\ - 2 \text{ Fe}_{\text{I}} : 2,97 \text{ (2)} \end{array}$	2,38	0,13	
FeSi ₂ ^α	Fe	$\begin{array}{l} - 8 \text{ Si } : 2,35 \text{ (8)} \\ - 4 \text{ Fe } : 2,68 \text{ (4)} \\ - 4 \text{ Fe } : 3,80 \text{ (4)} \end{array}$			

CHAPITRE V

ETUDE COMPAREE DE DIFFERENTES PHASES TB_2

(T = METAL DU GROUPE VIII, B = Si, Ge, Sn)

Dans ce chapitre, nous comparerons les principales structures rencontrées dans les disiliciures, digermaniures et distannures des métaux du groupe VIII, en essayant de préciser les facteurs qui déterminent leur stabilité.

Nous remarquerons d'abord que : si la structure de la phase $FeSi_2\beta$ dérive directement du type C1 auquel appartiennent les disiliciures de cobalt et de nickel, elle se rapproche aussi, dans une certaine mesure, du type C16 représenté par plusieurs germaniures et stannures : $FeGe_2$, $FeSn_2$, $CoSn_2$, $MnSn_2$.

Nous examinerons ensuite la transformation $FeSi_2\beta - FeSi_2\alpha$ et nous proposerons enfin une classification tenant compte de deux autres modifications du type C1 : les types $Co_{0,9}Ge_2$ et Ir_3Sn_7 .

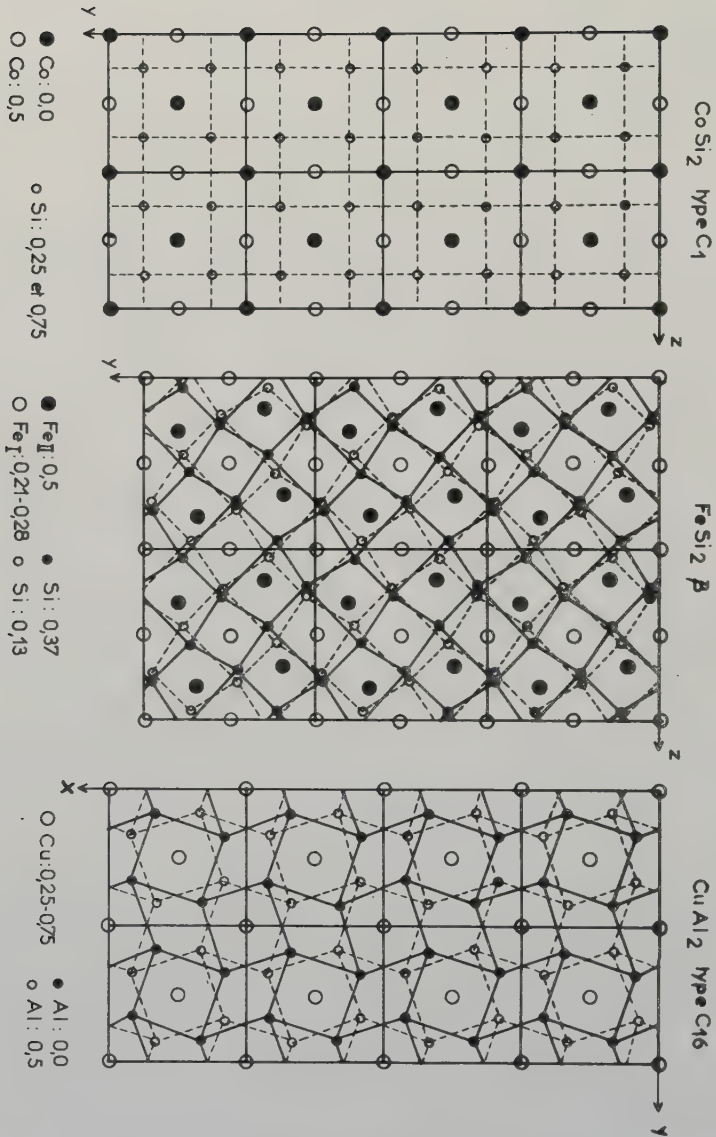
V.1 - COMPARAISON DES STRUCTURES DE TYPE $FeSi_2\beta$, C1 et C16

Nous avons déjà noté, au paragraphe III.4.1, que la structure idéalisée de la phase β correspond au type C1 du disiliciure de cobalt. Cette analogie se traduit par les relations suivantes entre les paramètres cristallins :

$$a (FeSi_2\beta) \simeq 2a (CoSi_2)$$

$$b (FeSi_2\beta) \simeq c (FeSi_2\beta) \simeq a (CoSi_2) \cdot \sqrt{2}$$

FIGURE 32



Structures comparées des types C1, FeSi₂β, C16

Les structures réelles présentent toutefois des différences non négligeables (*figure 32*).

Dans celle, non déformée, du disiliciure de cobalt, les plus courtes distances Co-Co et Si-Si, égales respectivement à 3,83 et 2,71 Å, sont très grandes par rapport aux diamètres de chacun des types d'atomes. On peut ainsi admettre que les liaisons entre atomes identiques sont négligeables et que seules sont importantes les interactions Co-Si. Les coordinations sont en effet les suivantes :



avec une distance de 2,34 Å, très voisine de la longueur d'une liaison d'ordre 1 dans la définition de Pauling : $D_1(\text{Co} - \text{Si}) = 2,33 \text{ Å}$.

Dans la structure du disiliciure de fer, qui présente d'assez fortes distorsions, les atomes de fer se rapprochent nettement de l'une des faces des cubes déformés d'atomes de silicium qui les entourent : Fe_I d'une face (100) et Fe_{II} d'une face (011).

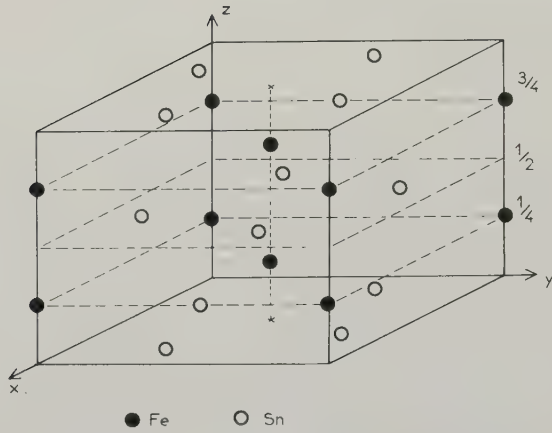
Ces déplacements occasionnent des couplages $\text{Fe}_I - \text{Fe}_{II}$ et les atomes métalliques ne sont plus totalement isolés comme dans la structure de type C1, mais se regroupent par quatre. Ces associations, séparées les unes des autres, se présentent sous forme de carrés de 2,97 Å environ de côté, constituées par 2 Fe_I et 2 Fe_{II} , et de directions $[011]$ et $[0\bar{1}1]$ alternativement.

Sur les faces des cubes opposées à ces regroupements, qui sont par conséquent peu déformées, on observe d'ailleurs un net rapprochement des atomes de silicium à des distances comprises entre 2,50 et 2,60 Å.

Ainsi, les interactions métal-métal et silicium-silicium ne sont probablement plus négligeables dans ce réseau.

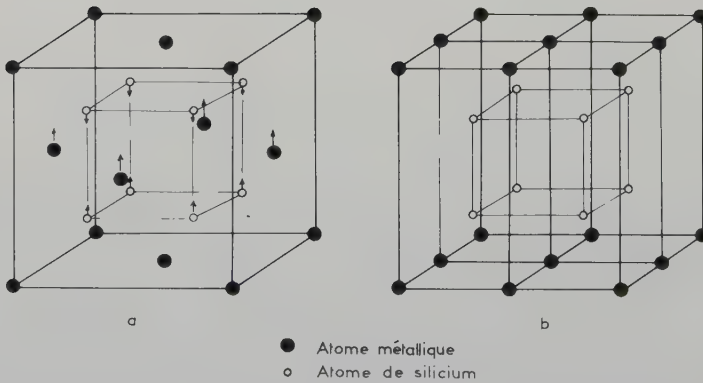
D'autre part, la distorsion des cubes de silicium entourant les atomes de fer rapproche cette coordination de celle, antiprismatique, qui caractérise

FIGURE 33



Structure de FeSn_2 de type C16 - système quadratique : $a = 6,535 \text{ \AA}$ $c = 5,321 \text{ \AA}$

FIGURE 34



Passage de la structure de type fluorine (a) à celle de FeSi_2 (b) modèle proposé par A. Wittmann et al.

la structure de type C16 (*figure 33*).

Or, dans les composés TB_2 de ce type, on remarque que les atomes T ont pour proches voisins non seulement 8 atomes B mais également 2 atomes T, ce qui conduit à la formation de chaînes métalliques. Dans le distannure de fer, par exemple, les maillons de cet enchaînement ont une longueur de 2,66 Å seulement. En outre, certaines distances B-B sont suffisamment courtes pour qu'une liaison s'établisse entre ces atomes $\left[4(Sn-Sn) \text{ de } 2,90 \text{ Å et } 1(Sn-Sn) \text{ de } 2,95 \text{ Å dans } FeSn_2 \right]$.

V.2 - TRANSFORMATION $FeSi_2\beta$ - $FeSi_2\alpha$

La structure de la variété α du disiliciure de fer se présente comme un empilement de plans parallèles d'atomes métalliques, séparés par des doublets de silicium orientés perpendiculairement (*figure 27*).

Dans chacun de ces plans, le fer forme un réseau à mailles carrées dont les côtés, de 2,68 Å, sont suffisamment courts pour que des interactions s'établissent.

Dans les doublets de silicium, qui sont pratiquement isolés les uns des autres, la faible distance entre les deux atomes, de 2,36 Å, conduit à envisager une très forte liaison ; les liaisons Si-Si dans le réseau du métal-
loïde pur, de type diamant, ont en effet sensiblement la même longueur : 2,35 Å. Ceci pourrait expliquer la difficulté de ces atomes à former quatre liaisons supplémentaires avec des atomes de fer et, de ce fait, la forte concentration en lacunes dans le réseau métallique.

Comme A. Wittmann et al.⁽⁴⁶⁾ l'ont remarqué, la transformation du réseau de type C1 en celui de la phase α pourrait résulter d'un déplacement coopératif d'atomes de métal et de silicium : fort déplacement de certains atomes métalliques et déplacement beaucoup plus faible du silicium (*figure 34*).

K. Schubert⁽⁴⁷⁾ a également souligné la relation entre les deux structures en qualifiant celle du disiliciure α de "type polyfluorine".

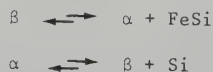
Comme la structure de la phase β est voisine du type Cl, il est évident que les conclusions de ces auteurs s'appliquent à la transformation $\beta \rightarrow \alpha$; la comparaison des paramètres et des volumes des mailles le montre clairement :

$$\begin{aligned} a_{\beta} &\simeq 2 \cdot c_{\alpha} \\ b_{\beta} &\simeq c_{\beta} \simeq 2 \sqrt{2} \cdot a_{\alpha} \\ v_{\beta} &\simeq 16 v_{\alpha} \end{aligned}$$

De son côté, U. Birkholz⁽¹⁵⁾ avait suggéré que cette transformation pourrait correspondre à un effet de type Jahn Teller. La structure de la phase β était alors inconnue ; il semble maintenant que l'organisation des atomes subirait des modifications trop importantes pour qu'une telle interprétation soit raisonnable.

Au vu des relations structurales, on pourrait par contre envisager que la transformation des phases comporte une étape intermédiaire sans diffusion, de type martensitique. Cette hypothèse séduisante a déjà suscité une étude par microscopie électronique qui n'a malheureusement abouti à aucune conclusion définitive⁽⁴⁸⁾. Il ne nous a pas été possible de nous engager dans cette voie et nous avons seulement essayé de préciser les températures de début de transformation.

Il a été ainsi observé par diffraction X que les deux transformations :



se produisaient respectivement à 967 ± 3 et $947 \pm 3^{\circ}\text{C}$.

La discontinuité de propriétés électriques est un autre problème intéressant que nous avons quelque peu négligé. La théorie développée par Adler

et Brook⁽⁴⁹⁾ pour les oxydes de vanadium, paraît toutefois susceptible de l'expliquer ; une transition entre des propriétés métalliques et semiconductrices peut en effet résulter d'une modification structurale avec abaissement du degré de symétrie. Il convient d'ailleurs de souligner que les interactions directes fer-fer sont probablement beaucoup plus limitées dans le réseau de la phase β que dans celui de la phase α ; dans le premier, elles restent localisées dans des groupements de quatre atomes, alors que dans le second elles s'étendent dans des plans entiers. De plus, les lacunes présentes dans la variété de haute température pourraient jouer un rôle important.

V.3 - RELATIONS ENTRE LES STRUCTURES DES PHASES TB_2 : T = METAL DU GROUPE VIII,

B = Si, Ge, Sn.

Le tableau 37 donne la liste des disiliciures, digermaniures et distannures des métaux du groupe VIII, avec leurs structures cristallines.

Dans ce qui suit, nous écarterons les phases isomorphes Ru_2B_3 (B = Si, Ge et Sn) et Os_2Si_3 qui, avec $MnSi_{2-x}$, se rapprochent du supertype de Laves auquel appartiennent la plupart des disiliciures des groupes IV, V et VI :

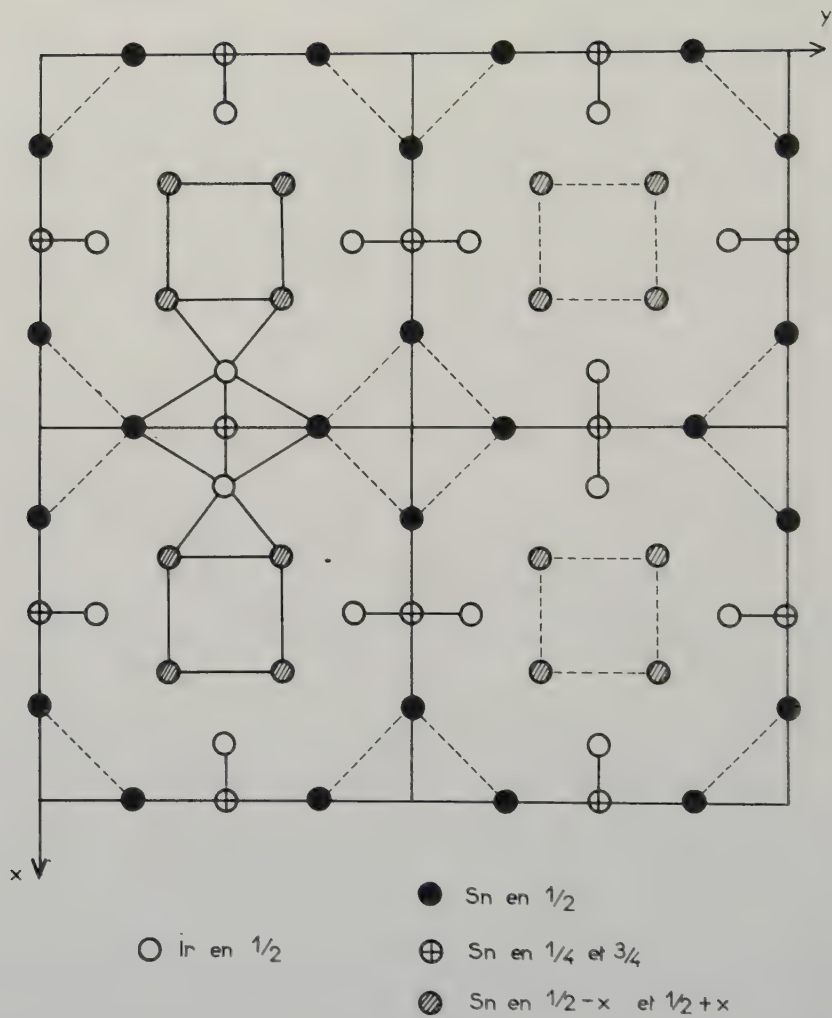
- C 54 : $TiSi_2$
- C 40 : VSi_2 , $NbSi_2$, $TaSi_2$, $CrSi_2$
- C 11_b : $MoSi_2$, WSi_2 , $ReSi_2$

Dans les autres phases considérées, on relève 6 types de structure nettement apparentées : CaF_2 , $FeSi_2\beta$, Ir_3Sn_7 , $Co_{0,9}Ge_2$, $CuAl_2$ et $FeSi_2\alpha$.

Leur examen dans cet ordre fait ressortir deux faits caractéristiques :

- une tendance au développement de liaison métal-métal
- une influence marquée de la structure électronique des constituants sur leur mode d'arrangement.

FIGURE 35



Projection d'une section de la structure de Ir_3Sn_7 le long de OZ (niveau $\frac{1}{4}$ à $\frac{3}{4}$) montrant la disposition des atomes Ir entourés par 8 Sn disposés en antiprisme.

Le réseau de type C1 est le seul qui ne permette aucune interaction directe métal-métal. En effet, ces atomes se trouvent déjà associés par paires dans les composés Ir_3Sn_7 , $\text{Co}_{0,9}\text{Ge}_2$ et leurs isotopes.

La structure cubique D8_f des phases T_3B_7 est particulièrement intéressante car elle peut se décrire comme la juxtaposition de motifs caractéristiques des types C1 et C16 (*figure 35*) :

- cubes d'atomes B vides
- sites d'atomes T ayant un environnement d'atomes B disposés en antiprismes carrés.

Deux antiprismes sont associés entre deux cubes vides et leur face d'accolement est nettement dilatée par rapport aux faces des cubes. Cette déformation rappelle celle de l'entourage du fer dans le disiliciure β et toutes deux ont probablement la même origine ; on note en effet que, dans le réseau des phases T_3B_7 , les atomes T situés dans deux antiprismes adjacents sont assez rapprochés pour qu'un couplage soit possible ($\text{D}(\text{Ir} - \text{Ir}) : 2,98 \text{ \AA}$ dans Ir_3Sn_7).

Une tendance analogue à la formation de paires d'atomes métalliques se manifeste dans les phases de type $\text{Co}_{0,9}\text{Ge}_2$. Leur structure orthorhombique (groupe d'espace $\text{Bba}^2 - \text{C}_{2v}^{17c}$) est encore une fois intermédiaire entre les types C1 et C16. K. Schubert⁽⁴⁷⁾ l'a décrite comme la modification d'un réseau primitif cubique d'atomes B dont certaines faces sont dilatées pour permettre le rapprochement de deux atomes T alors que les autres sont peu perturbées.

Ainsi, toutes les structures des phases TB_2 considérées se rattachent aux types C1 et C16 et peuvent être classées en fonction des possibilités qu'elles offrent à l'établissement de liaisons T-T. Ceci ressort clairement du tableau 37 ci-après.

On sait que les dimensions relatives des constituants T et B ont une influence sur la stabilité des deux types de structure C1 et C16 ; celle-ci s'exprime par les conditions suivantes :

$$\text{C1} : 0,95 < R_B/R_T < 1,15$$

$$\text{C16} : 1,1 < R_B/R_T < 1,35$$

Tableau 37

Nombre de liaisons T-T par atome T	Associations des atomes T	Système	Groupe d'espace	Type	Représentants
0	néant	Cubique	Fm3m-O _h ⁵	C1	CoSi ₂ (NiSi ₂)
1	paires	Cubique	Im3m-O _h ⁵	D _{8f}	Ir ₃ Ge ₇ Ir ₃ Sn ₇ Ru ₃ Sn ₇
1	paires	Orthorhombique	Bba2-C _{2v} ^{17c}		Co _{0,9} Ge ₂ Pd _{0,9} Sn ₂ Rh _{0,9} Sn ₂
2	carrés	Orthorhombique	Cmca-D _{2h} ¹⁸	All	FeSi ₂ ^β
2	chaînes	quadratique	I 4/mcm-D _{4h} ¹⁸	C16	FeGe ₂ FeSn ₂ CoSn ₂ MnSn ₂ RuSn ₂
4	plans	quadratique	P 4/mmm-D _{4h} ¹		FeSi ₂ ^α

les rayons R_B et R_T correspondant à la coordinence 12.

Ce facteur géométrique n'est certainement pas négligeable et il paraît susceptible de s'opposer à l'adoption d'une structure de type C16 par des composés tels que FeSi₂ ou IrGe₂.

Cependant, il ne permet pas à lui seul d'expliquer les différences de cristallisation observées dans l'ensemble des phases TB₂. Pour ce faire,

il est nécessaire de tenir compte de la tendance plus ou moins grande des différents métaux à s'associer entre eux ou avec les éléments B.

Sur ce point, les différences de comportement du fer et du cobalt sont déjà significatives ; le cobalt, dont le disiliciure est de type C1, n'adopte la structure C16 que dans son stannure alors qu'elle conviendrait déjà, géométriquement, pour le germaniure ; au contraire, le fer recherche dans tous ses composés les structures permettant les associations métal-métal les plus importantes.

Plusieurs autres faits expérimentaux, que nous allons recenser, confirment l'intervention d'un facteur électronique.

On peut d'abord remarquer que le disiliciure de cobalt est le seul des composés examinés à avoir une structure de type C1 parfaite. En effet, ce mode de cristallisation paraît déjà beaucoup moins favorable pour le disiliciure de nickel, comme en témoignent les observations suivantes :

- NiSi_2 , dont la fusion à 980°C pourrait être précédée par une transformation de phases, est nettement moins stable que CoSi_2 ($F = 1326^\circ\text{C}$)⁽⁵⁰⁾
- alors que le réseau du disiliciure de cobalt est exempt de défauts (4 Co et 8 Si par maille), celui du disiliciure de nickel est lacunaire en silicium, certains sites du métalloïde étant vides, d'autres occupés par le métal. Ainsi, la formule exacte est $\text{Ni}_{1,04}\text{Si}_{1,93}$ (4,15 Ni, 7,73 Si et 0,12 lacune par maille)⁽⁵⁰⁾.
- enfin, le réseau de NiSi_2 est moins compact que celui de CoSi_2 ; son paramètre est sensiblement plus grand ($a_{\text{NiSi}_2} = 5,406 \text{ \AA}$; $a_{\text{CoSi}_2} = 5,367 \text{ \AA}$) bien qu'il soit lacunaire et 2^{-x} que le rayon atomique du nickel soit légèrement inférieur à celui du cobalt⁽⁵⁰⁾.

L'effet de la substitution du nickel par le cobalt ou le fer illustre l'influence de la concentration d'électrons de valence sur la stabilité de la structure C1 :

- dans le domaine des solutions solides qui s'étend de NiSi_2 à CoSi_2 , on observe, en fonction de la teneur en cobalt, une diminution régulière du paramètre cristallin et un réarrangement des atomes jusqu'à la structure idéale⁽⁵¹⁾
- le paramètre des alliages NiSi_2 - FeSi_2 diminue également dans le domaine de concentration en FeSi_2 compris entre 0 et 20 % en poids ; les lacunes disparaissent et le nombre total d'atomes par maille croît jusqu'à la valeur idéale et la dépasse même, puisqu'il atteint 12,11 à la limite du domaine de solubilité (35 % en FeSi_2)⁽⁵⁰⁻⁵¹⁾.

On sait d'autre part que la substitution du fer par le cobalt dans la phase β , qui est possible jusqu'à 12 at. %, se traduit par un net accroissement du paramètre a tandis que les paramètres b et c restent sensiblement constants⁽⁵²⁾. Cette dilatation du réseau qui se produit seulement dans la direction de l'axe a , alors que le rayon atomique du cobalt est inférieur à celui du fer, traduit encore un effet de la concentration électronique et indique probablement une restauration de la structure de type C1.

La substitution partielle du silicium par l'aluminium dans les disiliciures de cobalt et de nickel provoque également une transformation structurale remarquable ; il se forme en effet de nouvelles phases ternaires, $\text{Co}_3\text{Al}_3\text{Si}_4$ ⁽⁵³⁾ et $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Si})_4$ avec un rapport Al/Si voisin de 5, qui sont isomorphes des composés Ir_3Ge_7 et Ir_3Sn_7 .

La diminution de la concentration électronique est probablement le facteur déterminant de cette transformation structurale puisque celle-ci demande une substitution plus poussée dans le disiliciure de nickel que dans celui de cobalt (Al/Si égal à 5 et 3/4 respectivement) ; il en résulte l'apparition de paires d'atomes métalliques dans le réseau.

Cette conclusion est appuyée par l'isomorphisme de l'aluminiure de nickel Ni_2Al_3 et d'une autre phase du système ternaire Co-Al-Si, de formule Co_2AlSi_2 . La structure de ces composés se distingue également du type C1 en

permettant des interactions directes entre atomes T : chacun de ceux-ci a en effet pour voisins 8 atomes B et 3 atomes T.

En définitive, ces quelques considérations s'accordent parfaitement avec les suggestions de H. Nowotny⁽⁵⁴⁾ sur le rôle primordial de la structure électronique des métaux de transition dans la chimie structurale de leurs disiliciures. En effet, cet auteur a déjà souligné la corrélation entre les structures de type C54 - C40 et C11_B, et la concentration d'électrons de valence. Bien qu'une relation analogue n'apparaisse pas aussi clairement dans les composés des métaux du groupe VIII, il est certain que leur mode de cristallisation est déterminé plus par un facteur électronique que par des arguments géométriques.

CONCLUSION

Une méthode de transport chimique, par réaction avec l'iode, a permis d'obtenir pour la première fois la variété β du disiliciure de fer à l'état monocristallin.

La mise au point et le contrôle de cette préparation sont assez délicats car les conditions opératoires ont une forte influence sur le résultat de la réaction et leur choix ne peut se faire que dans un domaine très étroit. Les conditions suivantes nous paraissent les plus favorables :

- composition du solide à la source : alliage biphasé $\text{FeSi-FeSi}_2\alpha$
- températures : 1000°C à la source et 830°C au puits
- pression initiale d'iode : $0,5 \text{ atm.}$

Les produits ont été soumis à une étude cristallographique ; bien qu'ils contiennent toujours une forte proportion de cristaux maclés, nous avons pu isoler des monocristaux de taille convenable.

La phase β cristallise dans le système orthorhombique avec les caractéristiques suivantes :

$$\begin{aligned}a &= 9,863 \pm 0,007 \text{ \AA} \\b &= 7,791 \pm 0,006 \text{ \AA} \\c &= 7,833 \pm 0,006 \text{ \AA} \\V &= 602 \text{ \AA}^3 \\Z &= 16\end{aligned}$$

$$d_{\text{mes.}} = 4,93 \text{ g/cm}^3 \quad d_{\text{calc.}} = 4,94 \text{ g/cm}^3$$

Groupe de Recouvrement : Cmca-D_{2h}^{18}

Type All

Comme la macle présente dans la plupart des cristaux obtenus pouvait compliquer l'étude structurale, nous avons précisé sa nature. Il s'agit d'une macle par contact, par pseudoméridrie, le plan (011) étant le plan d'ac-colement ; elle possède alors la pseudo-symétrie $4/mmm$.

La structure a été déterminée à partir des sections de la fonction de Patterson sur 569 réflexions-relevées dans 15 strates du réseau réciproque. Le motif est constitué par deux atomes de fer situés en positions générales. L'affinement par une méthode de moindres carrés de l'ensemble du motif a conduit au facteur résiduel $R = 0,043$.

Le réseau peut se schématiser, en première approximation, comme un empilement de cubes d'atomes de silicium de paramètre $a' = a/4$ dont un centre sur deux est occupé par des atomes de fer réalisant ainsi un assemblage cubique à faces centrées de paramètres $2a'$. Il est donc voisin du type C1, mais avec des déformations qui se traduisent par un net raccourcissement de certaines distances fer-fer et silicium-silicium.

L'analyse par spectrométrie Mössbauer a confirmé l'existence de deux sites cristallographiques pour le métal. L'interprétation du spectre a nécessité une étude générale de toutes les phases du système binaire fer-silicium, et celle-ci a apporté des précisions sur l'effet Mössbauer dans les siliciures : Fe_5Si_3 , $FeSi$ et $FeSi_2\alpha$.

De ces résultats et ceux obtenus par M.B. Stearns⁽⁴²⁾ dans le domaine de solutions solides $Fe-Fe_3Si$, nous avons tiré quelques informations sur la structure électronique du métal. Nous retiendrons surtout les deux faits suivants :

- le remplissage progressif des couches 3d et 4s du fer en fonction de la concentration en silicium et sa corrélation avec le nombre d'atomes de métalloïde proche-voisins et leur proximité.
- l'analogie des deux types d'atomes métalliques dans la phase Fe_5Si_3 , contrairement à certaines hypothèses antérieures.

Enfin, la comparaison structurale des disiliciures, digermaniures et distannures des métaux du groupe VIII a fait ressortir des relations intéressantes. Les structures de ces composés se rattachent toutes au type Cl mais elles présentent des distorsions qui favorisent la formation de liaisons métal-métal. On y rencontre ainsi des associations plus ou moins importantes d'atomes métalliques : paires, carrés, chaînes, plans, alors que ces atomes sont isolés par le silicium dans les réseaux de type Cl. Il semble que les stabilités relatives de ces différentes structures soient plus fortement influencées par un facteur électronique que par des arguments géométriques.

ANNEXE I

CALCUL DES ACTIVITES DANS LE SYSTEME Fe-Si

Les potentiels chimiques du fer et du silicium dans leurs alliages, ont été déterminés entre 600 et 825°C, par R.A. Vecher et al.⁽⁵⁵⁾. Nous avons pu alors calculer les activités du fer et du silicium (a_{Fe} , a_{Si}) avec une assez bonne précision.

Par contre, ne disposant pas des mêmes données aux températures supérieures à 825°C les activités de fer et de silicium dans les différents domaines à deux phases, ont été évaluées à partir des chaleurs de formation des composés.

Nous exposons ci-après les bases du calcul dans chacun des deux cas.

I.1 - DOMAINE DE TEMPERATURE 600-825°C

I.1.1. - Calcul de l'activité du fer

Le potentiel chimique s'exprime comme suit dans les différents domaines à deux phases du système binaire :

Domaine de phases	$\Delta\mu_{Fe}$
$FeSi_2\beta - Si$	$- 21317 + 6,12 T + \int_{1000}^T \Delta C_{pd} T - T \int_{1000}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$
$FeSi - FeSi_2\beta$	$- 15813 + 1,4 T + \int_{1000}^T \Delta C_{pd} T - T \int_{1000}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$
$Fe_3Si - FeSi$	$- 3280 - 0,3 T + \int_{1000}^T \Delta C_{pd} T - T \int_{1000}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$

Le terme $\int_{1000}^T \Delta C_p dT - T \int_{1000}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$ peut être négligé dans le domaine de température considéré ; la relation $\Delta u_{Fe} = RT \log a_{Fe}$ permet alors de calculer l'activité du fer.

I.1.2 - Calcul de l'activité du silicium

L'application de la loi d'action de masse aux équilibres de formation des différents siliciures fournit des relations entre les activités du métal et du silicium et les chaleurs de formation, en admettant que les variations d'entropie sont nulles dans ces relations entre solides. Connaissant l'activité du fer dans un domaine biphasé donné, on obtient ainsi l'activité du silicium.

Différents domaines	Equilibre	Expression de l'activité du silicium
$FeSi_2 - Si/FeSi-FeSi_2$	$Fe + 2Si \rightleftharpoons FeSi_2$	$\log a_{Si} = \frac{1}{2} \frac{\Delta H}{RT} - \frac{1}{2} \log a_{Fe}$
$FeSi-FeSi_2/Fe_3Si-FeSi$	$Fe + Si \rightleftharpoons FeSi$	$\log a_{Si} = \frac{\Delta H}{RT} - \log a_{Fe}$
$Fe_3Si-FeSi/Fe-Fe_3Si$	$3Fe + Si \rightleftharpoons Fe_3Si$	$\log a_{Si} = \frac{\Delta H}{RT} - 3 \log a_{Fe}$

I.2 - TEMPERATURES SUPERIEURES A 825°C

Les chaleurs de formation des différents siliciures étaient les seules données disponibles au-dessus de 825°C.

Les activités du fer et du silicium dans chacun des domaines à deux phases ont donc été calculées en considérant les équilibres entre ces phases et leurs variations d'enthalpie.

Les variations d'entropie et l'influence de la température ont été ainsi négligées.

Nous avons d'ailleurs constaté que la chaleur de formation attribuée au siliciure Fe_5Si_3 était erronée ; elle correspondrait à des activités supérieures à l'unité. De ce fait, les activités dans le domaine Fe_5Si_3 -FeSi ont été évaluées par extrapolation des résultats obtenus à 825°C à partir des potentiels chimiques.

ANNEXE II

CORRECTIONS APORTEES AUX INTENSITES

L'intensité normalisée de chaque tache de diffraction doit être corrigée des phénomènes de Lorentz, de polarisation et d'absorption.

II.1 - CORRECTION DE LORENTZ ET POLARISATION

Le facteur de Lorentz s'introduit aisément par les considérations géométriques suivantes : en faisant tourner le cristal, le réseau réciproque tourne autour d'un point et chaque fois qu'un noeud du réseau réciproque traverse la sphère d'Ewald, il y a diffraction. Mais ces noeuds ne sont pas ponctuels et l'intensité diffusée dépend du temps de passage du noeud à travers la sphère d'Ewald. Ce temps est inversement proportionnel à la vitesse normale de défilement du réseau réciproque. Le facteur de Lorentz tient compte de cet effet, il varie comme $1/\sin^2\theta$ et dépend du mouvement du cristal. En utilisant une chambre de Weissenberg et pour un angle d'équi-inclinaison ν , les calculs conduisent à la relation :

$$L = \frac{1}{2 \cos\theta \cdot \left[\cos^2\nu - \cos^2\theta \right]^{1/2}}$$

Le facteur de polarisation permet de tenir compte du fait qu'un rayonnement électromagnétique non polarisé tombant sur un électron conduit à l'émission d'un rayonnement possédant une polarisation qui dépend de l'angle θ de diffraction.

Il est donné par la relation

$$p_{hkl} = \frac{1 + \cos^2 2\theta_{hkl}}{2} \quad \text{avec} \quad \sin^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4d_{hkl}^2}$$

II.2 - CORRECTION D'ABSORPTION

Un faisceau de rayons X monochromatique traversant une substance homogène perd une énergie dI proportionnelle à l'épaisseur traversée et à l'intensité incidente :

$$dI = - \mu I_0 dx$$

L'intensité transmise est alors :

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

μ est le coefficient d'absorption linéaire et dépend de la densité du composé.

$\frac{\mu}{\rho}$, coefficient d'absorption massique, est égal à la somme des absorptions des éléments du composé et dépend de la longueur d'onde. Nous avons effectué ces corrections en assimilant le cristal à un cylindre de rayon $R = 0,01175$ cm. On obtient facilement le coefficient μR . La valeur du facteur de transmission A en fonction de l'angle 2θ (variant de 0 à 180°) est déterminée par interpolation à partir du tableau donné dans le volume II des Tables Internationales de Cristallographie.

On obtient finalement les modules des facteurs de structures observés :

$$|F(hkl)| = \left[I(hkl) \cdot \frac{1}{L_p} \cdot A \right]^{1/2}$$

Tableau

Calcul du coefficient d'absorption linéaire pour $\lambda = 0,70926 \text{ \AA}$ densité de FeSi_2 $d = 4,93 \text{ g/cm}^3$

Atome	Masse atomique	Masse totale	Composition pondérale P
Fe	55,847	55,847	49,855 %
2 Si	28,086	56,172	50,145 %
Total		112,019	100,000 %

Pour Mo K_{α}

Atome	$\frac{\mu}{\rho}$ (cm ² /g)	Px $\frac{\mu}{\rho}$
Fe	38,5	19,1922
Si	6,44	3,2293
Total		22,4215 = $\Sigma P \frac{\mu}{\rho}$

$$\mu = d. \Sigma P \frac{\mu}{\rho} = 111,064 \text{ cm}^{-1} \quad R = 0,01175 \text{ cm} \quad \mu R = 1,305$$

LISTE DES VALEURS DES FACTEURS DE STRUCTURE

△

[illegible]

3	11	-97.66	-95.80	1.86	4	7	-75.90	-78.10	-2.19	9	5	11	111.83	109.72	-2.11
5	3	42.63	43.11	-0.75	4	4	79.72	87.97	8.24	11	3	83.42	-85.43	-5.78	
5	2	-97.57	-98.32	-0.75	4	9	79.72	87.97	8.24	5	3	83.42	-85.43	-5.78	
5	3	158.06	165.12	7.04	4	10	92.77	95.02	2.24	11	4	132.80	-82.42	-5.23	
5	6	-109.86	-111.43	-1.57	4	12	67.74	69.64	1.90	11	6	132.80	-82.42	-5.23	
5	7	78.03	79.16	1.13	6	4	-109.11	-107.42	-1.69	0	6	66.17	72.24	6.07	
5	3	137.56	136.13	-1.43	6	4	-72.19	-74.15	-1.97	0	6	144.96	137.51	-7.47	
5	13	104.89	103.86	-1.03	8	4	107.29	108.55	1.26	0	6	144.96	137.51	-7.47	
5	3	-115.79	-111.43	4.37	8	4	-184.35	-174.53	9.83	0	6	61.24	60.30	-0.90	
7	3	76.87	72.35	-4.52	8	4	56.20	60.34	2.13	0	6	114.97	111.98	-2.99	
7	3	-168.44	-176.72	11.72	8	4	-62.35	-65.13	-2.78	0	6	79.46	81.52	2.06	
7	5	69.76	68.82	-0.94	8	4	-62.35	-65.13	-2.78	0	6	79.46	81.52	2.06	
7	9	-86.25	-88.49	-2.23	10	4	-56.29	-58.93	-2.64	2	6	-30.50	-31.33	-0.83	
9	11	-96.51	-95.54	0.96	12	4	-134.26	-136.75	-2.48	2	6	-133.41	-140.70	-7.28	
9	3	66.60	71.09	4.50	12	4	-79.35	-80.36	-1.00	2	6	-32.55	-32.49	-0.06	
9	3	175.61	173.19	-2.42	12	4	-90.22	-91.92	-1.70	2	6	-87.54	-92.25	-4.71	
9	3	55.44	55.71	0.27	12	4	95.51	96.43	0.91	2	6	54.13	57.15	3.02	
9	3	89.34	89.75	0.41	14	4	82.03	86.56	4.53	2	6	-103.95	-106.18	-2.23	
11	3	-96.88	-98.07	-1.18	14	4	-184.41	-184.41	-0.63	2	6	198.43	206.84	8.41	
11	3	-71.62	-69.83	1.79	14	4	65.63	59.49	-0.92	4	6	114.63	136.64	22.01	
11	3	-70.84	-70.59	0.25	14	4	62.85	60.90	-1.94	4	6	98.03	61.81	-36.22	
11	3	-89.59	-88.49	-1.16	16	4	-91.82	-101.78	-9.96	4	6	-174.27	-177.83	-3.56	
11	3	-80.77	-81.93	1.16	16	4	-91.82	-101.78	-9.96	4	6	-174.27	-177.83	-3.56	
11	3	-275.06	-244.45	30.63	16	4	-103.18	-103.17	-0.02	4	6	61.45	60.92	0.53	
11	3	159.33	156.46	-2.87	16	4	-103.18	-103.17	-0.02	4	6	61.45	60.92	0.53	
11	3	84.07	92.76	8.69	16	4	99.44	101.26	1.82	4	6	-61.10	-64.11	-3.02	
11	3	183.02	177.06	-5.95	16	4	-69.52	-68.78	-0.74	4	6	59.01	59.76	0.75	
11	3	-85.52	-96.14	-10.62	16	4	137.05	140.29	3.24	4	6	-76.71	-77.17	-0.46	
11	3	49.34	57.52	8.18	16	4	-137.05	140.29	3.24	4	6	-76.71	-77.17	-0.46	
11	3	-83.71	-84.30	-0.60	16	4	121.76	118.72	-3.04	4	6	112.37	114.88	2.51	
11	3	-117.95	-109.94	17.01	16	4	-104.73	-102.35	2.38	4	6	91.67	91.67	-0.00	
11	3	129.25	-128.57	0.68	16	4	67.00	70.42	3.42	4	6	91.67	91.67	-0.00	
11	3	-105.09	-112.22	-6.88	16	4	-96.51	-100.90	-4.46	4	6	56.89	60.34	3.45	
11	3	50.67	51.31	0.45	16	4	181.38	177.13	5.32	4	6	60.72	56.31	-4.41	
11	3	-60.43	-64.58	-4.16	16	4	156.58	105.90	-50.68	4	6	60.72	56.31	-4.41	
11	3	-80.78	-85.71	-4.93	16	4	-109.81	-107.26	-2.55	4	6	-99.50	-103.57	-4.07	
11	3	-75.38	-80.64	-5.26	16	4	-189.52	-179.86	9.66	4	6	-94.74	-99.51	-4.77	
11	3	60.41	63.44	3.03	16	4	-61.37	-57.59	-3.78	4	6	79.73	78.91	-0.82	
11	3	-61.60	-59.77	1.82	16	4	-55.47	-57.32	-1.85	4	6	77.28	75.43	-1.85	
11	3	37.99	39.47	1.48	16	4	-63.35	-63.87	-0.51	4	6	-80.17	-83.26	-3.09	
11	3	156.16	168.89	2.73	16	4	-44.48	-66.59	-2.12	4	6	63.14	61.41	-1.73	
11	3	112.53	116.14	5.60	16	4	71.01	73.69	2.68	4	6	97.43	97.45	0.02	
11	3				16	4	118.63	112.17	-6.65	4	6	87.13	89.45	2.32	
11	3				16	4				4	6	-76.49	-84.33	-7.84	

1	7	6	101.96	106.81	6.83	4	8	1	72.60	75.25	2.65	5	9	1	94.67	91.53	-3.15
3	7	1	-142.03	-133.06	8.97	4	8	2	33.48	34.25	0.77	5	9	2	-51.96	-52.59	-0.64
3	7	3	-33.36	-35.60	-2.24	4	8	5	81.94	87.75	5.80	5	9	3	110.87	108.50	-2.07
3	7	4	-66.82	-70.98	-4.16	4	8	8	111.39	114.99	1.38	5	9	4	83.70	84.56	0.86
3	7	5	-92.52	-103.91	-11.39	4	8	14	122.12	123.49	1.38	5	9	6	47.67	-50.53	-2.87
3	7	10	-68.57	-68.98	-0.00	6	8	0	-91.84	-90.25	2.26	7	9	1	57.92	-04.93	7.05
5	7	3	96.33	94.79	-1.54	6	8	2	37.77	36.25	-1.53	7	9	2	-112.24	-45.38	-1.84
5	7	4	-61.73	-59.86	1.88	6	8	6	-60.87	-68.50	-7.62	7	9	3	-43.53	-93.59	3.56
5	7	7	104.96	109.03	4.07	8	8	0	-100.07	-88.50	1.57	7	9	5	-97.15	-55.95	-1.36
5	7	9	83.61	80.77	-2.84	8	8	2	86.92	88.00	-0.82	9	9	5	-54.56	61.36	1.60
5	7	10	-62.97	-64.97	-2.00	8	8	5	-80.39	-82.25	1.07	9	9	4	85.51	86.11	0.60
5	7	11	51.98	54.07	2.09	8	8	2	69.67	71.75	2.08	11	9	9	-1.86	70.38	0.65
5	7	12	68.34	68.53	0.20	10	8	8	84.48	83.50	-0.99	11	9	5	-61.69	-59.04	2.65
7	7	1	-37.00	-37.16	-0.16	10	8	14	58.65	59.00	-0.34	13	9	4	-72.24	-76.06	-3.82
7	7	2	50.46	52.55	2.09	12	8	0	-91.43	-93.50	-2.07	0	10	1	58.34	-27.12	2.76
7	7	3	-61.64	-65.64	-4.00	12	8	2	-52.70	-56.25	-3.55	0	10	2	-31.09	66.63	3.98
7	7	4	-88.10	-91.44	6.66	12	8	5	67.27	69.00	1.73	0	10	3	87.22	86.63	-0.59
7	7	5	91.07	89.89	-1.18	12	8	6	-94.80	-95.75	-0.94	0	10	4	83.90	93.83	9.93
7	7	6	-93.30	-94.34	-1.04	12	8	10	-58.19	-61.25	-3.06	0	10	5	61.06	62.87	1.82
7	7	7	-60.42	-60.52	-0.10	12	8	16	-74.35	-71.50	2.85	0	10	6	130.71	132.95	2.84
7	7	11	-113.16	-114.37	-1.22	14	8	2	93.50	96.00	2.50	0	10	10	79.27	73.43	-5.84
9	7	1	84.19	84.11	-0.08	14	8	8	85.97	84.00	-1.98	2	10	1	-32.39	-31.92	0.47
9	7	2	63.60	62.97	-0.63	14	8	14	65.13	64.00	-1.13	2	10	2	-101.55	-97.91	3.64
9	7	3	105.91	109.70	3.79	16	8	0	-99.82	-98.50	1.33	2	10	4	-59.85	-64.31	4.46
9	7	4	-57.41	-56.30	1.11	16	8	4	-32.51	-35.00	-2.48	2	10	8	-95.31	-93.35	1.96
9	7	6	69.60	68.98	-0.62	16	8	6	-67.37	-65.00	2.38	2	10	14	-67.72	-65.75	1.97
11	7	1	-97.92	-98.35	-0.43	16	8	10	-66.51	-69.75	-3.24	4	10	0	159.46	143.51	-15.95
11	7	4	-48.09	-49.62	-1.53	18	8	2	51.46	54.00	2.54	4	10	1	-32.25	-32.16	0.09
11	7	5	-73.31	-73.65	-0.34	18	8	8	67.74	73.25	5.51	4	10	2	-51.57	-53.03	-1.47
0	8	1	-109.48	-96.75	12.73	18	8	14	49.21	45.50	-3.72	4	10	3	-55.82	-57.11	-1.19
0	8	2	217.35	216.99	-0.36	20	8	6	-43.87	-51.25	-7.37	4	10	4	80.88	83.75	2.87
0	8	4	49.09	54.75	5.65	1	9	1	-32.77	-33.52	-0.75	4	10	6	46.32	46.32	1.91
0	8	5	-106.38	-105.24	1.13	1	9	2	-50.66	-44.66	-4.00	6	10	7	-72.13	-72.47	-0.34
0	8	6	36.40	43.75	7.35	1	9	4	44.83	50.53	5.71	6	10	8	-46.29	-48.48	-0.52
0	8	8	92.08	97.00	4.91	1	9	9	74.09	70.38	-3.71	8	10	3	65.56	65.51	-0.05
0	8	14	70.84	71.50	0.66	1	9	10	57.51	59.04	1.53	8	10	4	-51.22	-46.72	2.51
2	8	0	-160.96	-137.49	23.46	1	9	12	-55.28	-55.69	-0.41	8	10	5	49.05	50.15	1.11
2	8	4	-5.76	-70.00	-5.76	3	9	2	-55.01	-55.17	-0.16	8	10	6	48.56	52.07	3.52
2	8	6	-113.87	-117.74	-3.88	3	9	4	91.32	91.78	0.47	8	10	8	-63.72	-63.99	0.13
2	8	8	-80.71	-85.25	-4.53	3	9	5	-78.89	-82.85	-3.96	10	10	0	86.83	90.47	3.64
2	8	10				3	9	6	-50.88	-52.85	-1.98	10	10	6	60.47	65.99	5.53
						3	9	9	-88.60	-88.95	-0.35	12	10	2	-108.16	-109.19	-1.03

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80																				

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. HANSEN & K. ANDERKO *"Constitution of Binary Alloys" (1958)
New-York and London (Mc Graw Hill)*
- (2) R.P. ELLIOT *"First Supplement to Constitution of Binary
Alloys" (1965) New-York and London (Mc Graw Hill)*
- (3) F.A. SHUNK *"Second Supplement to Constitution of Binary
Alloys" (1969) New-York and London (Mc Graw Hill)*
- (4) W.KOSTER & T. GODECKE *Z. Metall. 59 (1968) 602*
- (5) H. WARLIMONT *Z. Metall. 59 (1968) 595*
- (6) U. BIRKHOLZ & J. SCHELM *Phys. Stat. Soli. 27 (1968) 413*
- (7) F.A. SIDORENKO, P.V. GEL'D & *Refractory Transition Metal Compounds
L.B. DUBROVSKAYA G.V. Samsonov - Acad. Press. (1964) 178*
- (8) H. HOLDHUS *J. Iron Steel. Inst. 200 (1962) 1024*
- (9) K. WEFERS *Z. Metall. 17 (1963) 446*
- (10) N. Kh. ABRIKOSOV *Izv. Sek. Fiz. Khim. analiza. I.O.N.K.H.A.A.N.
SSSR 27 (1956) 157*
- (11) J.P. PITON & Melle M.F. FAX *C.R. Ac. Sc. 266 C (1968) 514*
- (12) G. PHRAGMEN *J. Iron Steel Inst. 114 (1926) 397*
- (13) B. ARONSSON *Acta. Chem. Scand. 14 (1960) 1414*
- (14) F.A. SIDORENKO, P.V. GEL'D & *Fiz. Metallov. i. Metallov. 9 (1960) 861
M.A. SHUMILOV*
- (15) U. BIRKHOLZ & A. FRUHAUF *Phys. Stat. Soli. 34 (1969) K 181*
U. BIRKHOLZ & J. SCHELM *Phys. Stat. Soli. 34 (1969) K 177*
- (16) R. BUCKSCH *Z. Naturforsch 22A (1967) 2124*
- (17) P.V. GEL'D & R.P. KRENTSIS *Fiz. Metal. Metalloved. N°1, 15 (1963) 63*
- (18) L. PAULING et A.M. SOLDATE *Acta Crystal. 1 (1948) 212*
- (19) Y. LECOQ, P. LECOQ, A. MICHEL *C.R. Ac. Sc. 258 C (1964) 5655*
C.R. Ac. Sc. 258 C (1964) 1817
- (20) M.R. BENOIT *J. Chim. Phys. 52 (1955) 119*
- (21) A.R. WEILL *Nature 152 (1943) 413*
- (22) M.C.M. FARQUHAR, H. LIPSON & *Trans. Farad. Soc. 39 (1943) 13
A.R. WEILL*

- (23) K.M. GUGGENHEIMER, H. HEITLER & K. HOSELTZ
Trans. Farad. Soc. 45 (1949) 137
- (24) R. WAPPLING, L. HAGGSTROM & R. RUNDQVIST
Chem. Phys. Letters 2 n° 3 (1968) 160
- (25) B. ROQUES
Thèse, Nancy, 1965
- (26) R. DUVAL
Thèse, Nancy, 1970
- (27) R. WANDJI
D.E.A. de Chimie Minérale, Nancy, 1967
- (28) J. AUBRY, R. DUVAL & B. ROQUES
C.R. Ac. Sc. 261 C (1965) 2665
- (29) M.I. TUNINA & N.G. KLYUCHNIKOV
Russian Journ. Inorg. Chem. 7, 4 (1962) 382
- (30) S.E. BLUM
J. Electrochem. Soc. 114 (1967) 639
- (31) J.M. ALBRECHT, J. OUVARD, R. WANDJI & B. ROQUES
C.R. Ac.Sc. 268 C (1969) 1518
- (32) R.F. ROLSTEN
Iodides Metals and Metal Iodides J. Wiley Press New-York London (1961)
- (33) H. SCHAFER
Chemical Transport Reactions Acad. Press New-York
- (34) H. SCHAFER, H. BRUDERICK & B. MORCHER
Z. Anorg. Allg. Chem. 352 (1967) 122 (1964)
- (35) B. RUBIN, G.M. MOATES & R. WEINER
J. Electrochem. Soc. 104, 11 (1957) 656
- (36) M.L. PERHMANN & G.K. ROLLEFSEN
J. Chem. Phys. 9 (1941) 362
- (37) J. OUVARD
Résultats non publiés
- (38) R. WANDJI, Y. DUSAUSOY, J. PROTAS & B. ROQUES
C.R. Ac.Sc. 267 C (1968) 1587
- (39) E. MALLARD
Traité de Cristall. Géométri. & Phys. (1879)
- (40) Y. DUSAUSOY & R. WANDJI
Bull. Soc. Fr. Minér. Cristal. 93 (1970) 56
- (41) R. WANDJI, Y. DUSAUSOY, J. PROTAS & B. ROQUES
C.R. Ac. Sc. 269 C (1969) 907
- (42) M.B. STEARNS
Phys. Rev. 129 n°3 (1963) 1136
- (43) S.A. NEMNOV, K.M. KOLOBOVA
Fiz. Metal. Metalloved 14 n°6 (1962) 874
- (44) T. SHINJO, Y. NAKAMURA
J. of. Phys. Soc. Japan 18, n°6 (1963) 797
- (45) G.K. WERTHEIM, V. JACCARINO, J.H. WERNICK, J.A. SEITCHIK, H.J. WILLIAMS & R.C. SHERWOOD
Phys. Letters 18 n° 2 (1965) 89
- (46) A. WITTMANN, K.O. BURGER & H. NOWOTNY
Monatsch. Chem. 92 (1961) 961
- (47) K. SCHUBERT & H. PFISTERER
Z. Metallk. 41 (1950) 433
Z. Naturforsch. 12a (1957) 310
J. Mater. Sc. Letters 5 (1970) 181
- (48) H. MATTHES, D. BIALAS & J. HESSE
Phys. Rev. 155 n° 3 (1967) 826
- (49) D. ADLER & H. BROOKS

- (50) F.A. SIDORENKO, L.A. MIROSHNIKOV
& P.V. GEL'D *Russian Journ. Inorg. Chem.* 13
n°6 (1968) 775
- (51) F.A. SIDORENKO, L.A. MIROSHNIKOV
& P.V. GEL'D *Izv. Vyssh. uchebn. Zaved. Fiz.*
Tomsk 11 n° 5 (1968) 70
- (52) J. HESSE, R. BUCKSCH *J. Mater. Sciences* 5 (1970) 272
- (53) K.O. BURGER, A. WITTMANN & H. NOWOTNY *Monatsch. Chem.* 93 (1961) 9
- (54) H. NOWOTNY *Electronic Structure and Alloy Chemistry
of the Transition Elements*
Ed. by P.A. Beck New-York : John-Wiley (1963)
- (55) R.A. VECHER, V.A. GEIDERIKH
Ya I. GERASIMOV *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater.*
Vol. 1 n° 10 (1965) 1722.

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I</u> - <u>DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LE SYSTEME FER-SILICIUM</u>	3
I.1 - <u>Diagramme d'équilibre</u>	3
I.2 - <u>Températures des transformations I et II</u>	4
I.3 - <u>Structure et composition de la phase α</u>	6
I.4 - <u>Structure et composition de la phase β</u>	8
<u>CHAPITRE II</u> - <u>PREPARATION DES SILICIURES</u>	9
II.1 - <u>Produits de départ</u>	10
II.2 - <u>Préparation des siliciures par siliciuration activée</u>	10
II.2.1 - Principe	10
II.2.2 - Mode opératoire	12
II.2.3 - Contrôle des produits	16
II.2.4 - Résultats	17
II.3 - <u>Monocristallisation par réaction chimique de transport avec l'iode</u>	20
II.3.1 - Principe	21
II.3.2 - Conditions opératoires	24
II.3.3 - Essai de prévision de la nature des dépôts suivant les conditions opératoires	25
II.3.4 - Recherche des conditions de transport de la phase $\text{FeSi}_2\beta$	28
II.3.5 - Préparation de la phase β	36

CHAPITRE III -	STRUCTURE DE LA PHASE FeSi_2^β	39
III.1 -	<u>Détermination des paramètres et du groupe de symétrie. Morphologie des monocristaux</u>	39
III.1.1 -	Détermination des paramètres	39
III.1.2 -	Morphologie du monocristal	40
III.1.3 -	Détermination du groupe d'espace	42
III.1.4 -	Résumé	45
III.2 -	<u>Etude de la macle</u>	45
III.2.1 -	Etude aux rayons X	45
III.2.2 -	Morphologie	48
III.2.3 -	Résumé	50
III.3 -	<u>Détermination de la structure</u>	50
III.3.1 -	Enregistrement du réseau réciproque	50
III.3.2 -	Mesure des intensités	50
III.3.3 -	Recherche de la structure à partir de la fonction de Patterson	51
III.3.4 -	Affinement des positions atomiques	63
III.4 -	<u>Description de la structure</u>	70
III.4.1 -	Coordination des atomes de fer	70
III.4.2 -	Coordination des atomes de silicium	70
CHAPITRE IV -	ETUDE DES SILICIURES DE FER PAR SPECTROMETRIE MÖSSBAUER	77
IV.1 -	<u>Conditions opératoires</u>	77
IV.2 -	<u>Etude des solutions solides</u>	78
IV.3 -	<u>Etude de Fe_5Si_3</u>	80
IV.4 -	<u>Etude de FeSi</u>	83
IV.5 -	<u>Etude de FeSi_2^β</u>	85
IV.6 -	<u>Etude de FeSi_2^α</u>	89
IV.7 -	<u>Comparaison des résultats</u>	94

CHAPITRE V - ETUDE COMPAREE DE DIFFERENTES PHASES TB_2	99
--	----

(T = métal du groupe VIII_A, B = Si, Ge, Sn).

V.1 - Comparaison des structures de type $FeSi_2\beta$, C1 et C16	99
V.2 - Transformation $FeSi_2\beta$ - $FeSi_2\alpha$	103
V.3 - Relations entre les structures des phases TB_2	105

CONCLUSION	113
------------------	-----

ANNEXES	117
---------------	-----

ANNEXE I - CALCUL DES ACTIVITES DANS LE SYSTEME Fe-Si

I.1 - Domaine de température 600-825°C	117
I.1.1 - Calcul de l'activité du fer	117
I.1.2 - Calcul de l'activité du silicium	118
I.2 - Températures supérieures à 825°C	118

ANNEXE II - CORRECTIONS APORTEES AUX INTENSITES

II.1 - Correction de Lorentz et polarisation	121
II.2 - Correction d'absorption	122

ANNEXE III - LISTE DES VALEURS DES FACTEURS DE STRUCTURE

BIBLIOGRAPHIE

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté :

CRISTALLOCHIMIE DES SILICIURES, GERMANIURES ET
STANNURES DES METAUX DU GROUPE VIII

NOM DE L'ETUDIANT : WANDJI Roland

Nature de la thèse : Doctorat ès Sciences Physiques

Vu, Approuvé

et Permis d'imprimer

NANCY, le 29 Juin 1970



Le Doyen,

A handwritten signature in dark ink, consisting of a large, stylized 'J' followed by a horizontal line and a diagonal stroke.

J. AUBRY

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et
ne peut en aucun cas être
vendu.

Achevé d'imprimer le 30 Juin 1970 au Service
de Documentation du Laboratoire de Métallur-
gie et Chimie du Solide associé au CNRS sous
n° 26 - Parc de Saurupt NANCY

Dépôt légal n° 13 - Faculté des Sciences, Editeur

2ème trimestre 1970
